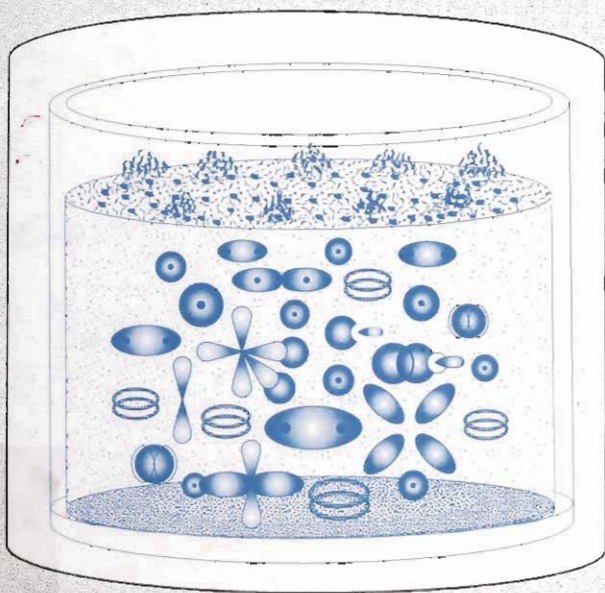


Reacciones y enlace químico



**Reacciones
y
enlace químico**

Reacciones y enlace químico



División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Ciencias Básicas
Área de Química

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD AZCAPOTZALCO

RECTOR
DR. ADRIÁN GERARDO DE GARAY SÁNCHEZ

SECRETARIA
DRA. SYLVIE JEANNE TURPIN MARION

COORDINADORA GENERAL DE DESARROLLO ACADÉMICO
DRA. NORMA RONDERO LÓPEZ

COORDINADOR DE EXTENSIÓN UNIVERSITARIA
D. I. JORGE ARMANDO MORALES ACEVES

JEFE DE LA SECCIÓN DE PRODUCCIÓN Y DISTRIBUCIÓN EDITORIALES
LIC. FRANCISCO JAVIER RAMÍREZ TREVIÑO

CORRECCIÓN:
MARISELA JUÁREZ CAPISTRÁN
DISEÑO DE PORTADA:
MODESTO SERRANO RAMÍREZ

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD AZCAPOTZALCO
AV. SAN PABLO 180
COL. REYNOSA TAMAULIPAS
DEL AZCAPOTZALCO
C. P. 02200
MÉXICO, D. F.

© UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD AZCAPOTZALCO

REACCIONES Y ENLACE QUÍMICO
ISBN: 970-31-0445-2

1ª. EDICIÓN, 1996
2ª. EDICIÓN, 2000
3ª. REIMPRESIÓN, 2007
4ª. REIMPRESIÓN, 2009

IMPRESO EN MÉXICO

PRESENTACIÓN

Como su nombre lo indica, las páginas que siguen tienen por objeto auxiliar al estudiante en el curso de Reacciones y Enlace Químicos. La amplitud y la profundidad con que deberá tratarse cada tema están determinados por los objetivos correspondientes, el material de estudio y las preguntas y problemas propuestos. Podrá recurrirse a los textos indicados en la referencia bibliográfica para conocer el desarrollo detallado de algún tema o el análisis de ejemplos particulares o de otros problemas que deben resolverse.

Esta guía se encuentra dividida en siete unidades y cada una de ellas en un número variable de secciones las que, de acuerdo a la forma como deberán desarrollarse, serán teóricas en el salón de clase (T), experimentales en el laboratorio (L) o en forma de seminario (S). Sólo se incluye el material correspondiente a las secciones teóricas: los objetivos, las referencias bibliográficas, el material de estudio, preguntas y problemas.

Antes de cada unidad se indica el nombre de los profesores que participaron en su desarrollo. Responsables de la elaboración de la guía fueron la Dra. Matilde Espinosa Rubio, la M. en C. Yolanda Falcón Briseño y el M. en C. Jens Hvegholm; las ilustraciones estuvieron a cargo del Sr. Paustino Mandujano Torres. El trabajo mecanográfico fue desarrollado por las Sritas. Lourdes Cárpech Sánchez, Patricia Mora Gómez y Elisa Zumárraga. La edición final estuvo a cargo de los Dres. Francisco Medina Nicolau y Juan Quintanilla Martínez.

C O N T E N I D O

U N I D A D	T Í T U L O	
1	ESTEQUIOMETRÍA	9
2	ESTRUCTURA INTERNA DEL ÁTOMO	17
3	ENLACE IÓNICO	47
4	ENLACE COVALENTE I	73
5	ENLACE COVALENTE II	97
6	ENLACE INTERMEDIO	131
7	ENLACE METÁLICO	161

Nota. Será indispensable que el estudiante disponga de una buena tabla periódica. Se recomienda que adquiera la tabla periódica de DEL-SAN, LIBROS EDUCATIVOS, Andalucía 398, local "A", Col. Alamos, México 13, D.F.

U N I D A D 1: ESTEQUIOMETRÍA

C O N T E N I D O

1.1. ECUACIÓN QUÍMICA Y ESTEQUIOMETRÍA	(T)
1.2. TÉCNICAS DE LABORATORIO	(L)
1.3. ESTIMACIÓN DEL TAMAÑO DE LAS MOLÉCULAS	(L)
1.4. TRANSFORMACIONES SUCEсивAS DEL COBRE	(L)

Participaron en la elaboración de esta unidad:

J. Campos

H. Goñi

INTRODUCCIÓN

La estequiometría estudia las relaciones en masa entre los elementos o compuestos que intervienen en una reacción química. Los elementos y los compuestos se representan mediante fórmulas moleculares, o bien, unidades de fórmula, en el caso de compuestos no moleculares. La cantidad de sustancia, es decir, el número de moles en un compuesto, se puede determinar cuando se conocen la masa y la masa molar del mismo. La reacción química, a su vez, se representa por una ecuación química debidamente balanceada la cual forma la base para los cálculos estequiométricos.

1.1. ECUACIÓN QUÍMICA Y ESTEQUIOMETRÍA (T)

1. Objetivos

1. Definir el concepto de unidad de fórmula;
2. Definir el concepto de masa molar de una unidad de fórmula;
3. Resolver problemas relacionados con el concepto de masa molar;
4. Escribir y balancear ecuaciones químicas;
5. Calcular la masa o cantidad de un reactante consumido o producto formado en una reacción química dada la masa o cantidad de otro reactante o producto.

2. Material de estudio

La fórmula molecular se refiere a las moléculas e indica la composición real de elementos en la molécula. Por ejemplo, la fórmula molecular del amoníaco es NH_3 y la del peróxido de hidrógeno H_2O_2 . Para aquellas sustancias que no son moleculares es necesario describir la composición por medio del concepto de unidad de fórmula. Ésta indica la proporción más sencilla que existe entre los números de partículas o iones que constituyen el compuesto. Por ejemplo, la sal es un compuesto no-molecular que consta de iones Na^+ y Cl^- en la proporción de 1:1. Por lo tanto, la unidad de fórmula de la sal es NaCl o bien Na^+Cl^- si se quiere subrayar que el compuesto es iónico.

En este curso usaremos la palabra unidad de fórmula tanto para compuestos no-moleculares como para los moleculares, definiendo en el último caso la unidad de fórmula como la fórmula molecular.

La cantidad de sustancia de un compuesto se especifica mediante el concepto de mol. Según el sistema internacional de unidades, el mol es la cantidad de sustancia que contiene un sistema con el mismo número de entes que átomos en 0.012 kg de carbono-12.

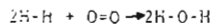
Cuando se usa el concepto de mol, los entes se deben especificar.

Pueden ser átomos, moléculas, iones, electrones, unidades de fórmula y en general, partículas o grupos específicos de tales partículas.

El número de entes en un mol se llama el número de Avogadro, y se representa con el símbolo N_A . Su valor es 6.02×10^{23} /mol.

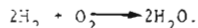
La masa molar de un compuesto es la masa de un mol de unidades de fórmula del mismo. Se expresa en g/mol, y se encuentra como la suma de las masas molares de los elementos multiplicadas por el número de átomos de cada elemento en la unidad de fórmula.

Tanto los elementos como los compuestos pueden eventualmente combinarse entre ellos. El proceso de combinación es una reacción química, misma que se representa por una ecuación química. La reacción química es un proceso en el que se rompen y/o forman enlaces. Por ejemplo:



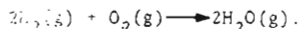
en donde se rompen los enlaces H-H y O=O, y se forman enlaces H-O.

Expresada mediante las fórmulas moleculares, esta reacción es:



Debido a que el estado físico de las sustancias es importante en las reacciones químicas, es aconsejable indicarlo en la ecuación.

En estado gaseoso, el proceso de formación del agua se escribe:



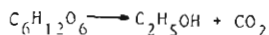
Se usan los símbolos (g), (l) y (s) para indicar que la sustancia se encuentra en los estados gaseoso, líquido y sólido, respectivamente.

En una ecuación química sólo se indican las sustancias que efectivamente participan en el proceso. Frecuentemente intervienen catalizadores que aumentan la velocidad de la reacción, pero que no son consumidos durante la misma.

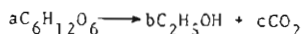
Para balancear una reacción química deberá tomarse en cuenta que el número de átomos de cada elemento se conserva. Aunque muchas ecua-

ciones se pueden balancear por tanteo, es conveniente tener un método sistemático. A continuación damos algunos ejemplos:

1. Fermentación del azúcar.



Supongamos que los números enteros a , b y c son los coeficientes de las tres sustancias:



Puesto que el número de átomos de carbono se conserva,

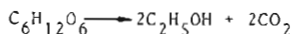
$$C: 6a = 2b + c.$$

De modo análogo, por la conservación del número de átomos de hidrógeno y de oxígeno,

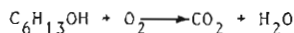
$$H: 12a = 6b, \quad O: 6a = b + 2c.$$

De las ecuaciones anteriores se sigue que $6a = 2a + 2c$. Los números más sencillos que las satisfacen son: $a = 1$, $b = 2$ y $c = 2$.

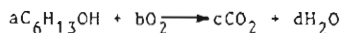
La ecuación balanceada es:



2. Combustión del hexano.



Supongamos que los coeficientes son a , b , c y d , así que



De la conservación del número de elementos se tiene:

$$C: 6a = c, \quad H: 14a = 2d, \quad O: a + 2b = 2c + d.$$

Sustituyendo $c = 6a$ y $d = 7a$ en la última ecuación, se obtiene

$$a + 2b = 2 \times 6a + 7a = 19a \text{ o sea } b = 9a.$$

Los números más pequeños que satisfacen las ecuaciones son $a = 1$, $b = 9$, $c = 6$ y $d = 7$, es decir:



3. Problemas

1. Calcular la masa molecular de la glucosa, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Elemento	Masa atómica	No. de átomos	Masa atómica x No. de átomos
C	12	6	72
H	1	12	12
O	16	6	96

Masa molecular de la glucosa 180 g/mol.

2. Calcular la masa molar de la unidad de fórmula del sulfato de cobre (II) pentahidratado, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Elemento	Masa atómica	No. de átomos	Masa atómica x No. de átomos
Cu	63.5	1	63.5
S	32.1	1	32.1
O	16.0	9	144.0
H	1.0	10	10.1

Masa molar de la unidad de fórmula 249.7 g/mol.

3. Calcular la masa molar de la unidad de fórmula de la sacarosa, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. Calcular el porcentaje en masa del carbono en este compuesto.

La masa molar es: $12 \times 12.0 + 22 \times 1.0 + 11 \times 16.0 = 337 \text{ g/mol}$.

El porcentaje en masa del carbono será: $12 \times 12 / 337 = 0.42 = 42\%$.

4. El fósgeno es un gas venenoso que fue usado en la Primera Guerra Mundial y que contiene el 12.1% en masa de carbono, 16.2% de oxígeno y 71.1% de cloro. Determinar la fórmula del fósgeno.

Por cada 100g de la sustancia, el número de moles de cada elemento será:

C: $12.1/12 = 1.01$, O: $16.2/16 = 1.01$, Cl: $71.7/35.5 = 2.02$.

Se dividen los moles entre el número más pequeño y se tiene:

C:O:Cl = 1:1:2. Por lo tanto, la fórmula empírica del fósgeno es COCl_2 .

5. El análisis cuantitativo de compuestos diferentes de fierro y azufre da los siguientes porcentajes en masa:

a. Fe: 46.56 S: 53.44

b. Fe: 63.54 S: 36.47

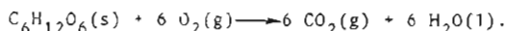
Hallar la fórmula empírica de cada compuesto.

6. Determinar la fórmula molecular de un compuesto cuya fórmula empírica es CH_2 y cuya masa molecular, obtenida experimentalmente, es 81 g/mol.

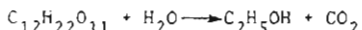
7. Calcular el número de moles de glucosa, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, contenidos en 538 g de esta sustancia.

8. Calcular la masa en gramos de 0.433 moles de glucosa.

9. Calcular los gramos de agua producida en la combustión de 1.0 g de glucosa:



10. Tratar de balancear por tanteo la siguiente ecuación:



Usar después el método expuesto.

4. Autoevaluación

i. Calcular la masa molar de los siguientes compuestos:

a. H_2SO_4

b. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{SH}_2\text{O}$

c. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

2. Determinar el número de moles en (i) 120 g de moléculas de cloro, Cl_2 , (ii) 120 g de átomos de cloro, Cl, y (iii) 50 g de permanganato de potasio, KMnO_4 .

3. Consideremos la reacción $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$.

a. ¿Cuántos gramos de H_2O se necesita para consumir 100 g de C?

b. ¿Cuántos moles de H_2 se forma a partir de 100 g de C?

4. Calcular el porcentaje en masa de carbono en glicerina, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

5. Balancear la reacción: $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

U N I D A D 2: ESTRUCTURA INTERNA DEL ÁTOMO

C O N T E N I D O

2.1 NÚCLEO	(T)
2.2 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA	(T)
2.3 TABLA PERIÓDICA	(T)
2.4 PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE HALOGENUROS DEL TERCER PERIODO	(L)

Participaron en la elaboración de esta unidad:

Jens Hvegholm

Rutilio Márquez

INTRODUCCIÓN

Nadie ha visto nunca un átomo. Es tan pequeño que resulta invisible. Incluso si se pudieran construir lentes de aumento lo bastante potentes, las ondas luminosas son tan gruesas que el átomo seguiría eludiendo el examen visual; sería como querer palpar la textura y los ángulos de un grano de arena con guantes de boxeo en las manos. Por esto, persisten gran parte de sus misterios fundamentales. Cuanto más indagan los científicos, mayores complejidades encuentran. Se sabe ahora, por ejemplo, que casi nada, ni siquiera el diamante más duro, es realmente sólido; que el propio átomo, corazón de la materia, es, en su mayor parte, espacio vacío; y que si cada átomo, se redujera a una esfera no mayor que su núcleo, entonces el más grande edificio podría comprimirse en un espacio no mayor que el de una goma de borrar.

El átomo es tan pequeño que aturde la imaginación; su diámetro es de menos de dos cienmillonésimas de centímetro; se necesitarían más de un millón de ellos, tocándose unos a otros, para igualar el grueso de esta página.

No obstante, poco a poco, se ha ido delineando el diminuto terreno del átomo, y al correr el tiempo nos han ido dando indicios acerca de su estructura interna, y estos indicios, en su conjunto, nos han dado una imagen del átomo de utilidad comprobada, como lo demuestran, por un lado, los reactores nucleares, por el otro, el sinnúmero de reacciones químicas que producen, todos los días, miles de sustancias útiles al hombre, desde metales hasta sustancias derivadas del petróleo, de uso común hoy en día.

La acumulación de evidencias ha sido uno de los trabajos detectivescos más intensos, largos y perseverantes de la ciencia.

2.1 NÚCLEO (T)

1. Objetivos

1. Describir la composición del átomo: núcleo y electrones;
2. Describir la composición del núcleo: protones y neutrones;

3. Indicar las cargas del electrón, protón y neutrón;
4. Definir el número atómico Z, el número de masa A y el número de neutrones;
5. Definir el concepto de isótopo;
6. Discriminar entre isótopos estables e inestables, naturales y artificiales;
7. Escribir e interpretar los símbolos de las especies nucleares;
8. Describir los isótopos del hidrógeno, carbono y uranio;
9. Definir la unidad de masa atómica y el concepto de mol de acuerdo al Sistema Internacional de Unidades (SI).

2. Referencias

1. Pierce, J.B.
Química de la Materia.
Ed. Publicaciones Culturales S.A., México, 1974.
2. Gray HB, Haight GP.
Principios básicos de Química.
Ed. Reverté, México, 1972.
3. Pauling, L.
Química General.
Ed. Aguilar, Madrid, 1977.

3. Material de Estudio

Átomo

El átomo es la partícula más pequeña de un elemento. Es químicamente indivisible y está constituido por un centro muy pequeño donde está concentrada toda la carga positiva y casi toda la masa. Este diminuto y pesado centro de carga se conoce como núcleo atómico. Además del núcleo, se ha demostrado que alrededor de él, se mueven partículas cargadas negativamente. A estas partículas se les da el nombre de electrones.

Las proporciones atómicas son asombrosas. Por ejemplo: Un átomo mide aproximadamente 10^{-10} m, y su núcleo mide 10^{-15} m, es decir, cien mil veces más pequeño; si tuviéramos que hacer una comparación, podríamos imaginar el núcleo como la punta de una aguja situada en el centro de una habitación de una casa común, y las otras partículas, los electrones, moviéndose cerca de las paredes. Esta analogía nos da la idea de que, en realidad, el átomo es casi espacio vacío.

Núcleo Atómico

El núcleo está compuesto por dos clases de partículas: protones y neutrones. Los protones poseen una masa aproximadamente 2000 veces mayor que los electrones, y una carga eléctrica positiva igual en magnitud a la del electrón. Los neutrones tienen casi la misma masa que los protones.

La unidad de carga actualmente aceptada para el electrón es de $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ (coulomb) y se le asigna el símbolo e^- , se le da un valor relativo, a esta carga, de -1, al protón le corresponde un valor relativo de +1 por tener, en magnitud, la misma carga que el electrón. Los neutrones son eléctricamente neutros.

La suma del número de protones y de neutrones es el Número de Masa, A. Por ejemplo, el núcleo del átomo de flúor consta de 9 protones y 10 neutrones, por lo que el número de masa del flúor es 19.

El Número Atómico, Z, es igual al número de protones que hay en el núcleo atómico. Para el caso del flúor, su número atómico será 9. Para un átomo neutro, el número de electrones es igual al de los protones.

Puesto que A es igual al número total de protones y neutrones, y Z es el número de protones que hay en el núcleo, la diferencia A-Z es igual al número de neutrones que contiene el núcleo.

Elementos

Un elemento es una sustancia cuyos átomos tienen el mismo número atómico. En la Tierra se encuentra aproximadamente 90 elementos, siendo el uranio el elemento con número atómico más alto. Los elementos se identifican convencionalmente por un símbolo que consta de una letra mayúscula, o bien de una letra mayúscula seguida por una letra minúscula, donde la letra mayúscula es la letra inicial y la letra minúscula una de las letras siguientes en el nombre latino del elemento.

Ejemplos: Carbono, C; calcio, Ca; cloro, Cl; cromo, Cr.

Isótopos

Los núcleos de los átomos de cierto elemento pueden diferir en el número de neutrones y tienen, por tanto, masas diferentes. Estos se

llaman isótopos del elemento. Para ellos se usan los símbolos siguientes: a la izquierda abajo, se escribe el número atómico y arriba el número de masa. Así, ${}^{12}_6\text{C}$ representa el isótopo de carbono que tiene un número de masa igual a 12. La indicación del número atómico es, en cierto sentido, superflua cuando se escribe el símbolo del elemento. En el caso de ${}^{12}_6\text{C}$ se habla frecuentemente del carbono-12.

Ejemplos: Además del hidrógeno con un solo protón, existe el hidrógeno pesado donde el núcleo contiene un protón y un neutrón. El símbolo es ${}^2_1\text{H}$ o D y el isótopo se llama deuterio. Su ocurrencia natural es de 0.0145% respecto al hidrógeno total.

El carbono existe en la naturaleza como una mezcla del isótopo ${}^{12}_6\text{C}$ (98.9%), ${}^{13}_6\text{C}$ (1.1%) y una cantidad muy pequeña de ${}^{14}_6\text{C}$.

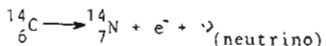
El elemento que existe en la naturaleza con mayor número de isótopos es el estaño, Sn, del cual se conocen 10 isótopos naturales con los siguientes números de masa: 120, 118, 116, 115, 117, 124, 122, 112, 114, y 115 ordenados de mayor a menor abundancia.

Existen igualmente elementos de los que se conocen un solo isótopo. Estos son: Be, F, Na, Al, P, Sc, Mn, Co, As, Y, Nb, Rh, I, Cs, Pr, Tb, Ho, Tm, Au y Bi.

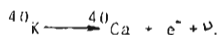
Ejercicio: El potasio existe en la naturaleza como una mezcla de isótopos con números de masa 39, 40 y 41 en porcentajes de 93.08, 0.01 y 6.91, respectivamente. Escribir los símbolos de cada uno de ellos.

Isótopos Inestables

Algunos de los isótopos mencionados son inestables, y se caracterizan por transformarse en otros isótopos o elementos mediante la emisión de partículas. Así ${}^{14}_6\text{C}$ emite un electrón transformando un neutrón en un protón. De hecho, también se emite una partícula sin masa y carga eléctrica llamada neutrino. Esta transformación se escribe:



Asimismo el isótopo ${}^{40}_{19}\text{K}$ se convierte en ${}^{40}_{20}\text{Ca}$, esto es:



Dichos isótopos inestables se llaman radioactivos. Existe un isótopo radioactivo de hidrógeno: el tritio ^3_1H o T donde el núcleo contiene 2 neutrones y 1 protón. Algunos elementos sólo se encuentran como isótopos radioactivos. Éste es el caso, de los elementos posteriores al Bi, esto es: Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, Th, Pa y U. De estos elementos el más importante es el uranio que se encuentra como una mezcla de ^{238}U y ^{235}U . El último constituye sólo 0.7% del uranio natural.

Un concepto importante para los isótopos radioactivos es el de tiempo de vida media. La desintegración del núcleo es un proceso estadístico, ya que no todos los núcleos decaen al mismo tiempo. Por esto se define el tiempo de vida media como el tiempo que habrá de transcurrir para que la mitad de los núcleos se desintegren. Por ejemplo el tiempo de vida media del ^{14}C es de 5740 años. Los isótopos de un mismo elemento tienen una estructura electrónica idéntica y por tanto propiedades químicas idénticas. Sin embargo, las propiedades físicas que dependen de la masa varían un poco. Por ejemplo, los puntos de ebullición de H_2 y D_2 son de 20.39 K y 23.67 K, respectivamente, en tanto que los puntos de fusión de H_2O y D_2O son 0.00°C y 3.82°C, respectivamente.

Isótopos Artificiales

En 1937 fue producido a partir de un elemento, otro que no existía en la Tierra. Dicho elemento tiene el número atómico de 43 y fue bautizado con el nombre de Tecnecio, Tc. Más tarde fue producido el elemento con $Z=61$, Prometio, Pm, que tampoco se encuentra en la Tierra. Posteriormente se han producido los elementos transuránicos con $Z=93$ hasta el elemento $Z=103$.

La razón de que los elementos con $Z=43$ y $Z=61$ no existan en la Tierra, es que todos sus isótopos son radioactivos y con tiempos de vida media tan pequeños que han desaparecido de nuestro planeta hace mucho tiempo.

Todos los elementos después del Bi son radioactivos y tienen tiempos de vida media muy variables. En particular, el Th ($Z=90$) y el

U ($Z=92$) existen como isótopos con tiempos de vida media muy grandes. Por ejemplo, ${}^{232}_{90}\text{Th}$ se desintegra con un tiempo de vida igual a 1.4×10^{10} años. Sin embargo, cuando el número atómico es mayor que el del uranio, el tiempo de vida media disminuye en promedio y no se ha podido con seguridad producir elementos con número atómico mayor de 103.

Masa Atómica

Como se ha indicado, existen muchos elementos en la naturaleza como mezclas de isótopos. Las proporciones en la mezcla son casi siempre las mismas, así que los átomos de un elemento tendrán la misma masa, independiente de su procedencia. Por lo tanto, cuando en la química se supone que todos los átomos de un elemento sean idénticos, se obtienen resultados correctos. La masa que se atribuye a un átomo es, en la mayoría de los casos, una masa promedio. La masa de un átomo es tan pequeña que parece impropio elegir la unidad de masa convencional, esto es, el kilogramo, por lo que se elige una unidad más cómoda, la que se fija a partir de la masa del isótopo ${}^{12}_6\text{C}$. La masa de ésta se define como 12 unidades de masa atómica. El símbolo de la unidad se escribe u (o uma) y la masa de ${}^{12}_6\text{C}$ es 12u. Utilizando la unidad u se pueden expresar las masas de los demás elementos. Observamos que las masas de elementos que constan casi exclusivamente de un solo isótopo, son aproximadamente números enteros. Por ejemplo: Be (9.012), F (18.998), Na (22.9898), Al (26.982), P (30.974), etc. Por el contrario, las masas de elementos que son mezclas de varios isótopos difieren significativamente de números enteros. Por ejemplo: Cl (35.453), Fe (55.847), Cu (63.546), etc. Expresadas en la unidad u, las masas de las partículas que constituyen en átomo son:

protón (p o H^+)	1.007275
neutrón n	1.008665
electrón e^-	0.000548

Masa Molecular

La masa de las moléculas se puede expresar por medio de la unidad de masa atómica u, suponiendo únicamente que la masa de una molécula es igual a la suma de las masas de los átomos participantes.

En el caso de sustancias que no están constituidas por moléculas se usa la masa de una unidad de fórmula. Por ejemplo, azúcar, $C_{12}H_{22}O_{11}$, consta de moléculas, por lo que se habla de masa molecular, mientras que en el caso de cuarzo, SiO_2 , no está formado por moléculas y se usa la expresión masa de una unidad de fórmula. Ejercicios: Determinar las masas de unidad de fórmula de la criolita Na_3AlF_6 y caolinita $H_4Al_2Si_2O_9$.

Conociendo la masa de una unidad de fórmula se puede encontrar el porcentaje en masa de los elementos participantes. Por ejemplo, la masa molecular del azúcar, $C_{12}H_{22}O_{11}$, es de 342.3 u. En ella hay 12 átomos de carbono con masa total de 144.1 u, 22 átomos de hidrógeno con masa total de 22.2 u y 11 átomos de oxígeno con masa total de 176.0 u. En el azúcar hay, por lo tanto $\frac{144.1}{342.3} = 42.11\%$ de carbono, $\frac{22.2}{342.3} = 6.48\%$ de hidrógeno y $\frac{176.0}{342.3} = 51.41\%$ de oxígeno.

Concepto de Mol

El mol se refiere a la cantidad de sustancia. Según el sistema internacional de unidades, es la cantidad de sustancia que contiene un sistema con el mismo número de entes que átomos en 0.012 kg de carbono-12.

Cuando se usa el concepto de mol, los entes se deben especificar. Pueden ser átomos, moléculas, iones, electrones, unidades de fórmula y, en general, partículas o grupos específicos de tales partículas.

El número de entes en un mol se llama el número de Avogadro. Se representa con el símbolo N_A y su valor es $6.0225 \cdot 10^{23}$ /mol. De la definición sigue que $N_A \times 12 \text{ u} = 0.012 \text{ kg} = 12 \text{ g}$ o sea $N_A \text{ u} = 0.001 \text{ kg} = 1 \text{ g}$, es decir, N_A es el factor de conversión entre la unidad de masa atómica y el gramo.

Masa Molar

Por masa molar se entiende la masa de un mol de la sustancia. Si la masa de la unidad de fórmula es $M \text{ u}$, la masa molar será: $N_A M \text{ u} = M \text{ g}$, es decir, la masa molar es $M \text{ g/mol}$ cuando M es la masa de una unidad de fórmula en u.

4. Problemas

1. ¿Cuántos protones y neutrones hay en el núcleo del isótopo de cobalto cuyo número de masa es 60? ¿Y en el del isótopo del níquel de igual número de masa? ¿Y en el isótopo de plutonio de número de masa 238?
2. Un elemento contiene 50 protones y 70 neutrones. ¿De qué elemento se trata? Escribir el símbolo completo del elemento.
3. Consideremos los isótopos ${}_{11}^{23}\text{Na}$ y ${}_{14}^{30}\text{Si}$. Para cada isótopo indicar:
 - a. el número de protones en el núcleo.
 - b. el número de neutrones.
 - c. el número de electrones.
 - d. el número de protones, neutrones y electrones en los iones Na^+ y Si^{4+} de estos isótopos.
4. ¿Cuántos moles hay en
 - a. 32 g de moléculas de oxígeno, O_2 .
 - b. 32 g de átomos de oxígeno, O.
 - c. 32 g de moléculas de azufre, S_8 .
 - d. 50 g de carbonato de calcio, CaCO_3 .
 - e. 31 g de moléculas de fósforo, P_4 .
 - f. 24.5 g de ácido sulfúrico, H_2SO_4 .

2.2 ESTRUCTURA ELECTRÓNICA (T)

1. Objetivos

1. Definir nivel de energía, nivel fundamental, energía de excitación y energía de ionización;
2. Enunciar la relación de Planck $E = h\nu$;
3. Interpretar los fenómenos de absorción y emisión de la radiación electromagnética mediante diagramas de energía;
4. Calcular y trazar en un diagrama los niveles de energía dando el espectro de absorción o emisión y viceversa;
5. Definir capas, subcapas y orbitales;
6. Nombrar los orbitales en base a la notación espectroscópica;
7. Indicar, para una capa, el número de subcapas y de orbitales;
8. Enunciar el principio de construcción atómica;
9. Inferir el número de electrones que caben en una capa, una subcapa y en un orbital, a partir de los conceptos enunciados anteriormente;
10. Aplicar el principio de construcción a la escritura de las configuraciones electrónicas;
11. Definir el concepto de electrones de valencia.

2. Referencias

Longo, L.

Química General.

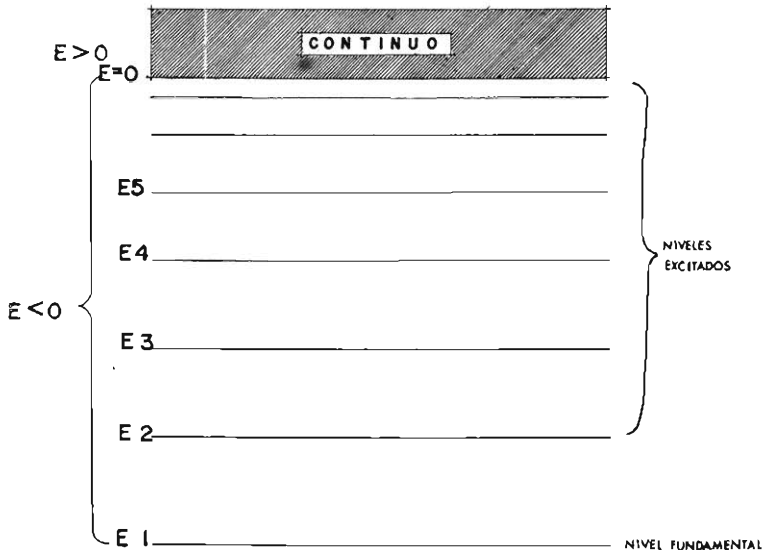
McGraw-Hill, México, 1975,

3. Material de Estudio

Diagrama de niveles de energía

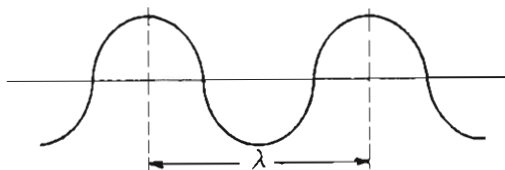
La energía electrónica de un átomo es la suma de la energía cinética de los electrones y las energías potenciales correspondientes a la atracción electrostática entre el núcleo y los electrones y a la repulsión electrostática entre los electrones. Convencionalmente se toma la energía del átomo igual a cero cuando el electrón más alejado al núcleo, justamente se ha liberado de la atracción del núcleo, esto es, se encuentra a una distancia infinita con

energía cinética igual a cero. En esta situación el átomo se encuentra ionizado. Si el electrón liberado tiene cierta energía cinética, la energía del sistema formado por el átomo ionizado y el electrón liberado puede tomar cualquier valor positivo, la energía del sistema también puede tener cualquier valor positivo. Cuando el electrón más alejado se encuentra ligado al átomo, éste tendrá una energía menor que cero, es decir, negativa. Sin embargo, no puede tomar cualquier valor, sino sólo una serie discreta de valores, de uno mínimo a cero. En estas circunstancias, se dice que el átomo tiene una serie discreta de niveles de energía, los que se numeran a partir del nivel de menor energía, llamado nivel fundamental. Los demás niveles se denominan excitados, tal como se indica en el diagrama siguiente:



El valor absoluto de la energía del nivel fundamental, esto es, $|E_1|$, es la energía de ionización del átomo, ya que es necesario proporcionar esta energía a fin de liberar el electrón menos ligado. Asimismo, para excitar el átomo a un nivel superior es necesario proporcionar cierta cantidad de energía llamada energía de excitación, la cual es igual a la diferencia de energía entre el nivel superior y el nivel fundamental. En general, el átomo sólo puede absorber cantidades de energía de acuerdo a la diferencia de energía entre distintos niveles. Ahora bien, un átomo excitado puede pasar a un nivel inferior cediendo una porción de energía igual a la diferencia de energía entre los niveles considerados. Cuando el átomo pasa de un nivel m a otro n , se dice que sufre una transición $m \rightarrow n$, tanto en el caso absorción como en el caso en que el átomo ceda energía.

En particular, el átomo puede absorber o emitir ondas electromagnéticas caracterizadas por una frecuencia ν (la cual indica el número de oscilaciones por segundo) y una longitud de onda λ asociada (la distancia entre dos crestas vecinas de onda). La unidad de ν es el Hz, cuyas dimensiones son s^{-1} . La unidad de λ es el m cuyas dimensiones son longitud.



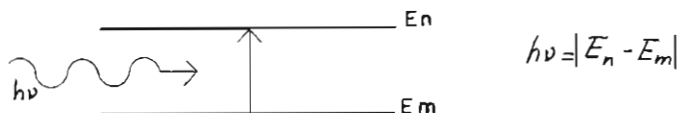
La frecuencia y la longitud de onda están relacionadas por la ecuación $\nu \lambda = c$, donde $c = 3.0 \times 10^8 \text{ m/s}$ es la velocidad de la luz. Ahora bien, una onda electromagnética de frecuencia ν lleva una energía $h\nu$, donde h es una constante llamada constante de Planck y cuyo valor numérico es de $6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$. ($\text{J} = \text{Joule}$)

Cuando un átomo emite o absorbe radiación electromagnética de frecuencia ν , la energía emitida o absorbida es de $E = h\nu$. Debido a la conservación de la energía, ésta será igual a la diferencia de

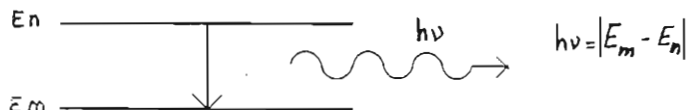
energía entre los niveles considerados, es decir:

$$|E_n - E_m| = h\nu \quad \text{con } E_m < E_n$$

El proceso de absorción de radiación, correspondiente a la transición $m \rightarrow n$ se representa por:



en tanto que el proceso de emisión correspondiente a la transición $n \rightarrow m$ se representa por;



Dependiendo del valor de λ , la radiación pertenecerá a un tipo de terminado:

Tipos de Radiación	λ en m		ν en Hz	
	de	a	de	a
Rayos X	$3 \cdot 10^{-12}$	$3 \cdot 10^{-10}$	10^{20}	10^{18}
Ultravioleta	$3 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-7}$	10^{18}	10^{15}
Visible	$3 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$	10^{15}	10^{14}
Infrarroja	$8 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-3}$	10^{14}	10^{11}
Microondas	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-1}$	10^{11}	10^9
Radar y radio	$3 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^4$	10^9	10^4

Excitación de los átomos

La existencia de niveles discretos de energía en átomos explica el resultado experimental que los espectros ópticos de los átomos de un gas a baja presión consisten de líneas discretas. A fin de producir tales espectros es primero necesario excitar los átomos a estados superiores de energía.

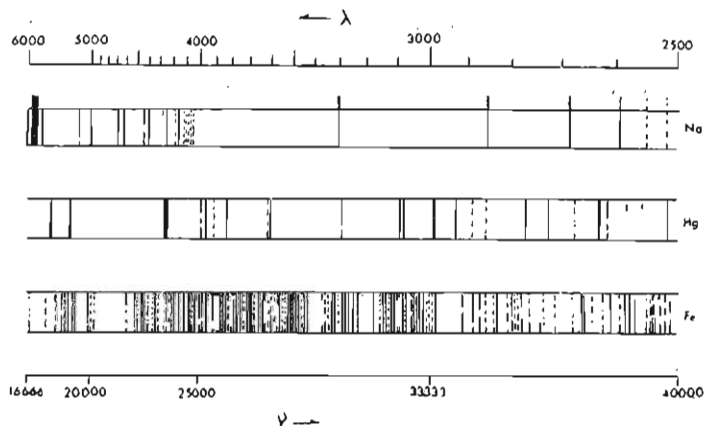
Un átomo se puede excitar principalmente por absorción de radiación electromagnética o por choques, en particular, con electrones que

tienen suficiente energía cinética. Además, el átomo se puede excitar por un campo eléctrico o una reacción química, y si forma parte de una molécula o de un cristal puede pasar a un nivel superior por excitación térmica o por absorción de ultrasonido. Se podría pensar que el átomo regresara inmediatamente a su nivel fundamental emitiendo radiación. De hecho, es poco probable que esto ocurra y la razón es que normalmente un átomo excitado tarda unos 10^{-8} s en perder su energía de excitación por emisión de radiación, aunque algunos niveles excitados tienen una vida media considerablemente mayor. Por otro lado, si el átomo se encuentra en un gas a presión ordinaria sufre colisiones con otros átomos cada 10^{-10} s y aún más frecuentemente, si el átomo es parte de un líquido, es decir que el átomo sufre por lo menos 100 colisiones antes de perder su energía por radiación. Si el átomo se halla en una molécula o un sólido ocurren alrededor de 10^6 vibraciones antes de que pierda su energía de excitación. Por lo tanto, es más probable que el átomo pierda su energía de excitación por colisiones o por transformación en energía térmica. Así pues, en circunstancias normales el átomo excitado tiende a perder su energía sin emisión de radiación.

Los espectros ópticos de los átomos

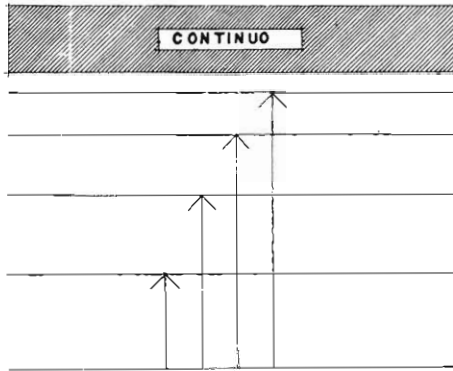
Los espectros ópticos de los átomos se producen mediante excitación de átomos libres y se registran en la zona visible y las partes cercanas a ésta, esto es, en las regiones ultravioleta e infrarroja.

Los espectros ópticos están formados por líneas. En las transiciones sólo intervienen los electrones más alejados del núcleo, por lo que los espectros proporcionan información acerca de los niveles de energía correspondientes a estos electrones. Los espectros ópticos varían de una manera complicada a través del sistema periódico. A modo de ejemplo se muestran los espectros de emisión de sodio, mercurio y fierro.

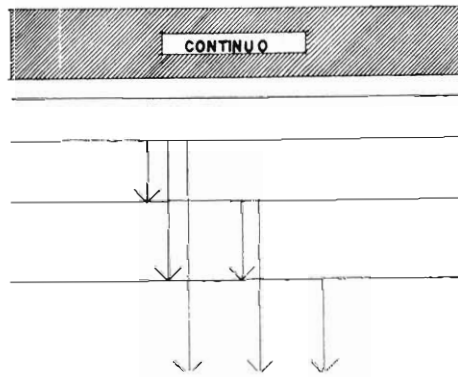


Los espectros del sodio y del mercurio son bastantes sencillos, en tanto que, el espectro del fierro contiene miles de líneas. Las longitudes de onda correspondientes a estas numerosas líneas se han medido con alta precisión. Por esto, el espectro del fierro se usa normalmente como espectro de referencia para medir, por interpolación entre sus líneas, las longitudes de onda correspondientes a las líneas de otros elementos. Los espectros atómicos son característicos de cada elemento químico por lo que se utilizan para la identificación y el análisis de los elementos. Por otro lado, el análisis espectral se puede realizar con rapidez por lo que se ha convertido en uno de los métodos más importantes en la industria. Los espectros de absorción son los más sencillos. Se producen normalmente pasando radiación continua por un gas atómico. Al observar la radiación que sale de la zona se notan líneas oscuras correspondientes a las longitudes de onda de la radiación absorbida. Por ejemplo, la luz ultravioleta de longitud de onda de $2.53 \times 10^{-7} \text{ m}$ es fácilmente absorbida por el vapor de mercurio. La luz absorbida se emite otra vez, pero en todas las direcciones, por lo que sólo

una proporción muy pequeña se emite en la misma dirección de la luz incidente. A temperatura ambiente los átomos se encuentran casi todos en su nivel fundamental, por lo que la radiación absorbida corresponderá a las transiciones indicadas en el siguiente diagrama:



Los espectros de emisión son bastante más complejos que los de absorción, ya que presentan un mayor número de líneas, las cuales corresponden a las transiciones indicadas abajo.



Los espectros de emisión se producen esencialmente introduciendo el elemento en forma gaseosa a baja presión en un tubo de descarga y estableciendo una diferencia de potencial adecuada entre sus electrodos. En el gas siempre existe una pequeña fracción de átomos ionizados (originado por la radiación cósmica y la radioactividad natural) y por tanto cierta proporción de electrones libres. Cuando la diferencia de potencial alcanza cierto valor, el campo eléctrico acelera los electrones libres proporcionándoles energía suficiente para excitar a los átomos mediante colisiones. Debido a la ausencia de colisiones frecuentes entre los átomos, éstos pierden su energía emitiendo radiación de longitud de onda característica. Cuando la descarga eléctrica se presenta a bajas diferencias de potencial, 200-300V, se obtiene el espectro de los átomos no-ionizados, mientras que una descarga a altas diferencias de potencial, da lugar al espectro de átomos ionizados.

Capa, Subcapa y Orbital

- a. Capa: Experimentalmente se encuentra que los electrones en un átomo están localizados en diversas capas. Estas capas se simbolizan con las letras K, L, M, N, O, P, Q, siendo K la primera capa, L la segunda, etc. En lugar de indicar las capas con letras, se habla de la capa 1 (K) capa 2 (L) etc, indicando orden creciente en la energía.
- b. Subcapa: A su vez, cada capa contiene varias subcapas, las cuales se simbolizan con las letras s, p, d, f, ... La capa 1 (K) sólo contiene una subcapa 1s, la capa 2 (L) contiene dos subcapas, 2s y 2p; la capa 3 (M) contiene tres subcapas, 3s, 3p y 3d; la capa 4 (N) contiene cuatro subcapas 4s, 4p, 4d, 4f, y así sucesivamente.
- c. Orbital: Cada subcapa contiene varios orbitales (salvo la subcapa s que sólo consta de un orbital). La subcapa p contiene 3 orbitales, la subcapa d, 5 orbitales y la subcapa f, 7 orbitales. Por ejemplo, en la capa 3 (M) hay tres subcapas s, p y d, y por tanto hay nueve orbitales.

Espín del Electrón

Experimentalmente se observa que el electrón tiene espín. Respecto a una dirección fija en el espacio puede ser paralelo o antiparalelo. En el caso de ser paralelo lo indicamos por \uparrow , y por \downarrow si es antiparalelo.

Principio de Exclusión de Pauli

Este principio establece que en cada orbital puede haber un máximo de 2 electrones. En caso de tener 2 electrones, éstos tendrán sus espines opuestos y se dice que los electrones están apareados.

Si los orbitales se representan por cuadros del tipo \square sólo hay tres posibilidades:



orbital vacío



orbital con 1 electrón



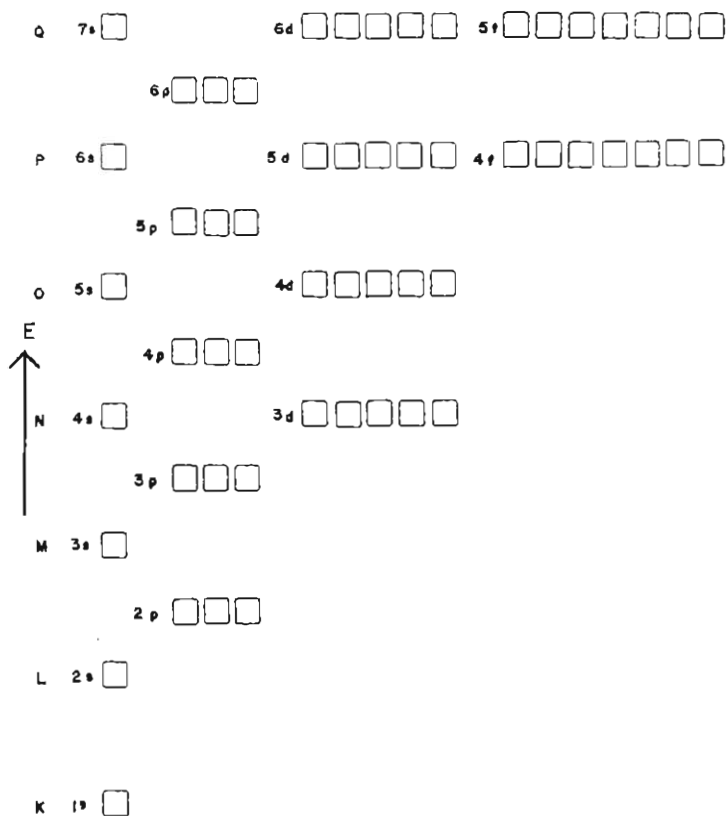
orbital lleno

Principio de construcción y la regla de Hund

La distribución de electrones en las distintas capas y subcapas se obtiene acomodando los electrones uno por uno en los orbitales, llenando subcapas y capas en orden creciente de energía y observando los siguientes reglas y principios:

1. Sólo puede haber 2 electrones en un orbital y éstos deben estar apareados. El segundo electrón que entra a un orbital debe tener su espín opuesto al del primero (Principio de exclusión de Pauli).
2. Los electrones se deben acomodar en distintos orbitales con la misma energía mientras que esto sea posible y siempre con sus espines paralelos (Regla de Hund).

Diagrama de los Niveles Energéticos de las Capas y Subcapas



Configuraciones Electrónicas

Indica la distribución de electrones en las distintas capas y subcapas. Consiste del símbolo de la subcapa llevando como exponente el número de electrones que hay en la subcapa. Incluye todos los símbolos que corresponden a subcapas con electrones. El número que precede al símbolo del orbital indica las capas numeradas de acuerdo a la notación previamente establecida.

Por ejemplo, la configuración electrónica del nitrógeno es $1s^2 2s^2 2p^3$ lo que significa que hay 2 electrones en la primera capa (que sólo contiene una subcapa s) y 5 electrones en la segunda capa, 2 en la subcapa s y 3 en la subcapa p. Se observa que la suma de los exponentes nos da el número total de electrones en el elemento, es decir, su número atómico.

Si representamos los orbitales por cuadros, la distribución de electrones es:



En el caso del oxígeno: $1s^2 2s^2 2p^4$ la distribución de electrones será:



Electrones de valencia

Son los electrones que pertenecen a capas que no están totalmente llenas.*

Ejemplos:

En el sodio: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ hay 1 electrón de valencia, en la capa 3.

En el calcio: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^2$ hay 2 electrones de valencia en la capa 4.

En el azufre: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ hay 6 electrones de valencia en la capa 3.

En el hierro: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ hay 8 electrones de valencia en las capas 3 y 4.

4. Problemas

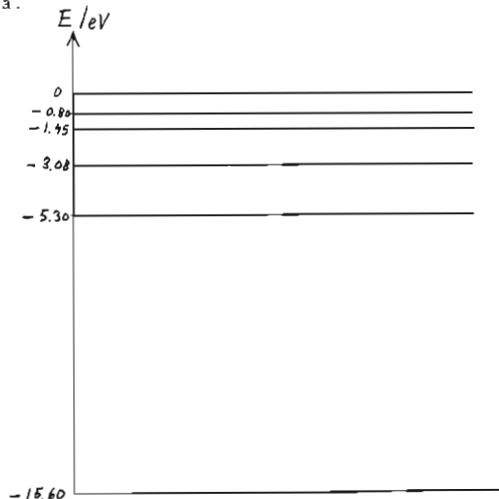
1. Los primeros niveles de energía de un átomo hipotético de un solo electrón son:

n	1	2	3	4	5	∞
E_n (eV)	-15.60	-5.30	-3.08	-1.45	-0.80	0

- Dibujar un diagrama de niveles de energía.
- ¿Cuál es la energía de ionización del átomo?
- ¿Cuáles son las primeras líneas del espectro de absorción del átomo? Indicar las longitudes de onda en m.
- El átomo se excita al nivel con $n=3$. ¿Cuáles son las líneas emitidas? Indicar las longitudes de onda.

Solución

a.



- b. La energía de ionización es la energía necesaria para liberar el electrón, es decir 15.60 eV.
- c. Las líneas de absorción corresponden a las transiciones $1 \rightarrow 2$, $1 \rightarrow 3$, $1 \rightarrow 4$, $1 \rightarrow 5$, etc. La frecuencia de estas líneas se encuentran por medio de la relación de Planck

$$h\nu = E_n - E_1, n=2,3,4,5,\dots. \text{ Es decir,}$$

$$\lambda_{21} = c/\nu_{21} = hc/(E_2 - E_1) = 1.207 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$\lambda_{31} = c/\nu_{31} = hc/(E_3 - E_1) = 9.93 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$\lambda_{41} = c/\nu_{41} = hc/(E_4 - E_1) = 8.79 \times 10^{-8} \text{ m}$$

- d. Cuando el átomo se excita al nivel con $n=3$ las transiciones posibles son $3 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 1$ y $3 \rightarrow 1$. Las longitudes de onda correspondientes son:

$$\lambda_{32} = c/\nu_{32} = hc/(E_3 - E_2) = 5.60 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$\lambda_{21} = c/\nu_{21} = hc/(E_2 - E_1) = 1.207 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$\lambda_{31} = c/\nu_{31} = hc/(E_3 - E_1) = 9.93 \times 10^{-8} \text{ m}$$

2. Un átomo en su nivel fundamental absorbe radiación ultravioleta de longitud de onda igual a $2.0 \times 10^{-7} \text{ m}$. En seguida emite radiación con longitud de onda de $6.0 \times 10^{-7} \text{ m}$.

¿Cuál es la longitud de onda más corta que el átomo puede emitir ahora?

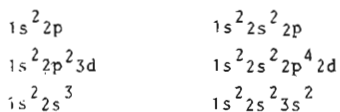
3. ¿Cuál es la configuración electrónica de cada uno de los siguientes átomos en su nivel fundamental?

^{15}P , ^{18}Ar , ^{23}V y O^-

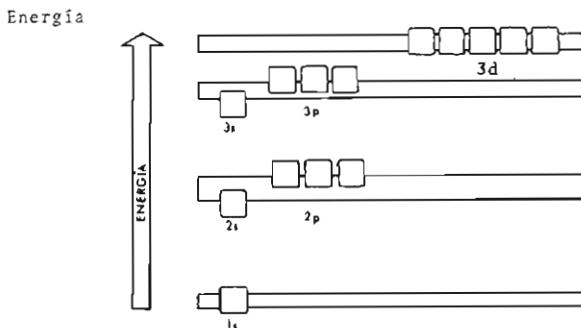
4. a. ¿Cuántos orbitales hay en la capa 2?

b. ¿Cuántos electrones caben en esta capa?

5. ¿Cuáles de las siguientes configuraciones electrónicas corresponden a átomos en niveles excitados? ¿Cuáles configuraciones corresponden al nivel fundamental? ¿Cuáles son incorrectas? ¿Cuál es el número atómico de cada elemento?

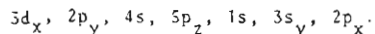


6. En el diagrama siguiente se indican los orbitales según energía creciente.



Acomodar respectivamente 5, 8, 13 y 17 electrones en estos orbitales.

7. Ordenar según energía creciente los siguientes orbitales:



8. Considere una tabla periódica hipotética, en la que la primera capa consta de un orbital s, la segunda 3 orbitales p y la tercera un orbital s y 5 orbitales d.

Escribir la configuración electrónica de los primeros diez elementos.

2.3. TABLA PERIÓDICA (T)

1. Objetivos

1. Localizar en la tabla periódica a los elementos, de acuerdo con su período, grupo y bloque.

2. Referencias

1. Pierre J.B.
Química de la materia.
Ed. Publicaciones Cultural S.A., México, 1974.
2. Jaffe, Choppin.
Química.
Ed. Publicaciones Culturales S.A., México, 1976
3. Gray, H.B. y Haight G.P.
Principios básicos de Química.
Ed. Reverté, México, 1972
4. Pauling, L.
Química General.
Ed. Aguilar, Madrid, 1977.

3. Material de estudio

La forma más común de representar la tabla periódica se encuentra en la página siguiente, donde se ve que todos los elementos se encuentran colocados en columnas e hileras de acuerdo con sus características individuales. Las columnas contienen los elementos que poseen propiedades similares y se conocen como grupos o familias, por ejemplo: En el grupo IA se encuentran los llamados metales alcalinos, y tienen como característica común el poseer un solo electrón en su última capa, es decir, tienen una configuración electrónica terminal ns^1 lo cual les da propiedades químicas similares. En este grupo se encuentran el Li, Na, K, Rb, Cs y Fr. En el grupo IIA se encuentran los metales alcalino térreos, que van desde el Be hasta el Ra. Su configuración termina en ns^2 . Al ir aumentando el número de grupo, va aumentando el número de electrones que se encuentran en la última capa del elemento; has-

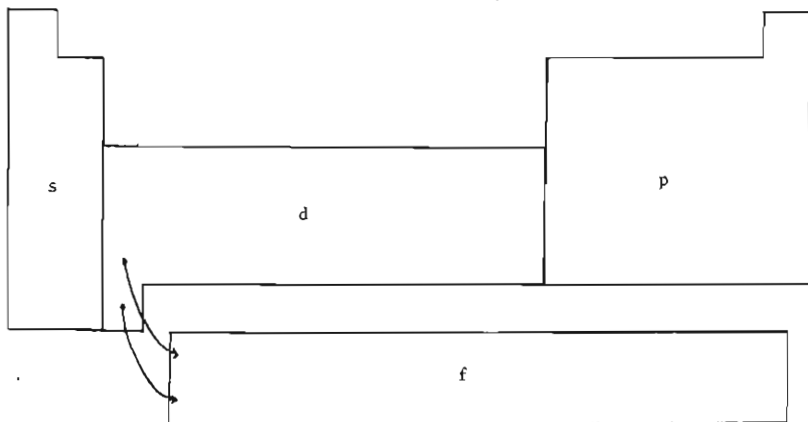
Bloque s: los elementos cuyos electrones de valencia están en la subcapa s, es decir, los grupos IA y IIA.

Bloque p: los elementos con electrones de valencia en las subcapas s y p, es decir, los grupos IIIB, IVB, VB, VIB y VIIB.

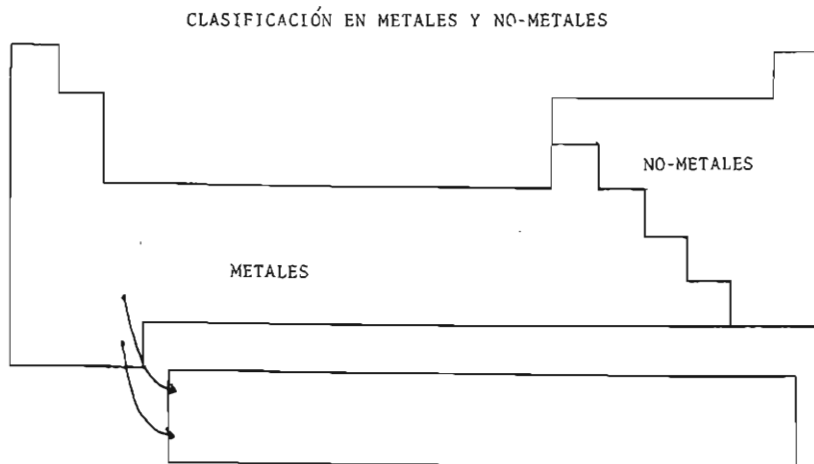
Bloque d: los elementos que tienen uno o varios electrones en la subcapa d, o sea los grupos: IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA y VIIIA. Estos elementos son llamados metales de transición, y forman 3 series.

Bloque f: los elementos que tienen electrones de valencia en la subcapa f, los cuales forman dos series: los lantánidos y los actínidos.

CLASIFICACIÓN EN BLOQUES



Finalmente, los elementos se dividen en metales y no-metales en base a su capacidad para conducir la corriente eléctrica. En el sistema periódico la línea divisora entre los dos grupos tiene la forma de una escalera tal como se indica en siguiente figura. Esta clasificación es de gran importancia en el estudio del enlace químico, ya que de grosso modo se puede decir que los metales se unen con los no-metales formando compuestos iónicos, los no-metales entre sí forman compuestos covalentes y los metales entre sí compuestos metálicos. Por esto, los metales tienen propiedades químicas bien diferentes de las de los no-metales. Cabe mencionar, sin embargo, que la mayoría de los elementos situados junto a la línea divisora muestran un comportamiento característico a la vez de los metales y de los no-metales. Además, el hidrógeno situado en el grupo I no tiene propiedades metálicas sino en condiciones extremas, y se comporta como un no-metal típico.



AUTOEVALUACIÓN

1. Cierta elemento contiene 53 protones y 78 neutrones. ¿De qué elemento se trata? Escribir el símbolo completo del elemento.
2. Consideremos el isótopo $^{213}_{83}\text{Bi}$. Indicar (a) el número de protones en el núcleo, (b) el número de neutrones, (c) el número de electrones en el átomo neutro, y (d) el número de protones, neu|trones y electrones de los iones Bi^+ y Bi^{3+} del isótopo.
3. La configuración electrónica de cierto elemento es:
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$.
 - a. ¿Cuál es el número atómico del elemento?
 - b. ¿En qué grupo de la tabla periódica está el elemento? ¿En qué período? ¿En qué bloque?
4. Los niveles de energía más bajos del litio son los siguientes:

nivel	2s	3s	2p	3p	3d
energía (eV)	-5.39	-2.02	-3.54	-1.56	-1.51

Cuando los átomos de litio en estado gaseoso se bombardean con electrones de energía E, los átomos se excitan al nivel 2p y de caen luego al nivel 2s emitiendo radiación electromagnética.

 - a. Determinar el valor mínimo de E si ninguna otra transición tiene lugar.
 - b. Para E=3.5 eV, calcular la longitud de onda de la(s) línea(s) emitida(s).
5. Para los siguientes compuestos, indicar si son iónicos, covalentes o metálicos: HCl , Ni_3Al , MnSn , NaCl , BeF_2 , SF_6 , Mg_2Sn , ICl , SO_2 , Rb_2O , TiO_2 , CuAl_2 y CH_4 .

U N I D A D 3:

ENLACE IÓNICO

C O N T E N I D O

3.1 ENLACE QUÍMICO	(S)
3.2 ELEMENTOS QUE FORMAN IONES SIMPLES	(T)
3.3 ENLACE QUÍMICO	(L)
3.4 REACCIONES QUÍMICAS	(T)
3.5 HALÓGENOS Y NÚMEROS DE OXIDACIÓN	(S)

Participaron en la elaboración de esta unidad:

M. Espinosa

Y. Falcón.

INTRODUCCIÓN

En esta unidad iniciaremos el estudio del enlace químico. Veremos cómo la configuración electrónica de un elemento determina los posibles iones que existen de dicho elemento. Discutiremos el enlace iónico, que predomina en los compuestos inorgánicos. Formularemos un modelo sencillo de reacciones químicas haciendo hincapié en las reacciones redox y las reacciones ácido-base.

3.2. ELEMENTOS QUE FORMAN IONES SIMPLES (T)

1. Objetivos

1. Definir la energía de ionización y la afinidad electrónica e indicar su variación periódica;
2. Predecir, en base a la configuración electrónica de un elemento, si dicho elemento forma iones, y en caso afirmativo determinar cuáles;
3. Definir radio iónico e indicar su variación periódica;
4. Asociar los puntos de fusión y de ebullición, los calores de fusión y de evaporación y la conductividad eléctrica al tipo de enlace.

2. Material de Estudio

Enlace Químico

En los temas precedentes se ha discutido la distribución electrónica en átomos aislados. Ahora consideremos cómo estas distribuciones cambian cuando se combinan los átomos unos con otros. Específicamente, lo relativo a la naturaleza y propiedades de tres diferentes tipos de fuerzas interatómicas que son lo suficientemente fuertes como para ser considerados enlaces químicos.

1. Enlace iónico. Son fuerzas electrostáticas que mantienen unidos a los iones con cargas opuestas, por ejemplo, en compuestos tan familiares como la sal de mesa (NaCl), la fluorita (CaF_2) y la piedra caliza (CaCO_3).
2. Enlace covalente. Estas fuerzas operan entre átomos en sustan



cias elementales no metálicas tales como el hidrógeno, cloro y carbono. Así como en compuestos moleculares tales como el agua (H_2O), el amoníaco (NH_3) y el dióxido de carbono (CO_2).

3. Enlace metálico. Este tipo de fuerzas se presentan en los metales tales como el cobre (Cu), el zinc (Zn), el estaño (Sn) y el plomo (Pb) y en aleaciones como el latón (Cu y Zn) y el peltre (Zn, Pb y Sn).

Energía de ionización. Es la energía mínima requerida para remover un electrón de un átomo en el nivel fundamental y en fase gaseosa. Esta es la primera energía de ionización; puede haber 2a, 3a, 4a, etc. energías de ionización, dependiendo del número de electrones que sea posible remover de un átomo. Esta energía generalmente se expresa en electrón volt (eV) y es igual a $1.6 \times 10^{-19} J$.

Entre los elementos representativos, la primera energía de ionización se incrementa al completarse un orbital s, ya que éste adquiere así su máxima estabilidad; decrece con la adición de un electrón en el orbital p y se incrementa a lo largo del período con una irregularidad en p^3 (ver figura 3.2.1.). La alta energía de ionización para el nitrógeno es debida a la estabilidad de los orbitales semillenos.

Dentro de un grupo, la energía de ionización decrece, yendo hacia abajo del grupo, con algunas excepciones. Los elementos de transición no presentan las mismas variaciones periódicas en sus energías de ionización que los representativos.

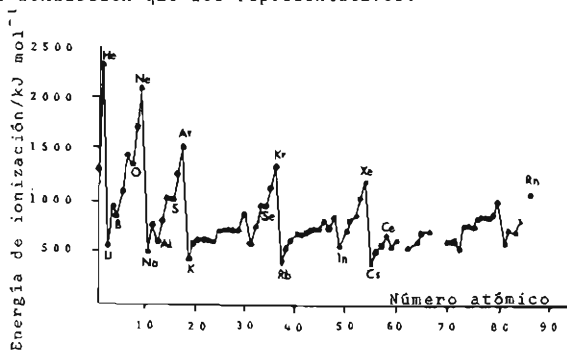
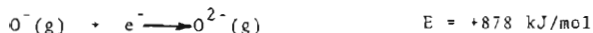


Figura 3.2.1. Primera energía de ionización vs número atómico.

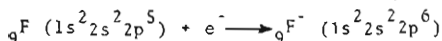
Entre los elementos representativos, el carácter metálico (maleabilidad, conductividad del calor y de la electricidad, tendencia a producir iones positivos), decrece rápidamente a lo largo de un período y se incrementa conforme se desciende en un grupo. Esta variación en propiedades metálicas está relacionada con las variaciones en la energía de ionización, de modo que a menor energía de ionización mayor carácter metálico.

Afinidad Electrónica. Los átomos neutros con orbitales incompletos generalmente atraen electrones. El cambio en energía que acompaña a la adición de un electrón a un átomo en nivel fundamental y en fase gaseosa se denomina afinidad electrónica y se ejemplifica con las siguientes ecuaciones.



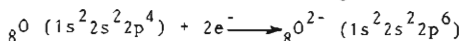
La afinidad electrónica generalmente representa un proceso exotérmico, debido a que el electrón se coloca bajo la atracción del núcleo. En las ecuaciones anteriores tenemos que cuando se agrega un segundo electrón al oxígeno para dar un ión O^{2-} debe forzarse para entrar en un ión que ya es negativo. Esto requiere trabajo. Por lo tanto la segunda afinidad electrónica de un átomo es una cantidad positiva. Los átomos pequeños que experimentan una gran carga nuclear efectiva (los que se encuentran en la parte superior derecha de la tabla periódica) tienen grandes afinidades electrónicas. Por otro lado, átomos grandes con poca carga nuclear efectiva (elementos de los grupos IA y IIA) tienen afinidades electrónicas pequeñas.

Cargas y estructuras electrónicas de los iones. Cuando se forma un compuesto iónico por transferencia de electrones de un átomo metálico a otro que no lo es, hay una tendencia al gas noble. Por ej. el ión fluoruro se forma cuando el flúor reacciona con metales:

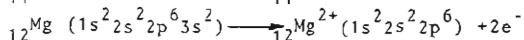
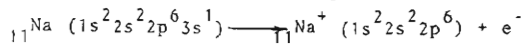


Los otros halógenos (Cl, Br, I) forman iones -1 (Cl^- , Br^- , I^-), adquiriendo

Los metales de grupo VIA (O, S, Se, Te) forman iones $-2(O^{2-}, S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-})$ al reaccionar con metales. Estos iones también tienen configuración electrónica de gas noble.



Por otra parte, los metales con uno o dos electrones más que el gas noble que le precede puede, al reaccionar con no metales, perder esos electrones para formar iones positivos $+1$ o $+2$ respectivamente, adquiriendo así configuración electrónica de gas noble:



Entre los metales con tres electrones más que el gas noble anterior, el aluminio (Al) en el grupo IIIA y los metales del grupo IIIB son capaces de formar iones $+3$ (Al^{3+} , Sc^{3+} ...) al reaccionar con no metales. El boro, primer elemento del grupo IIIA, no forma este tipo de iones.

Los metales que se encuentran a la derecha del grupo IIIB en la tabla periódica no pueden formar iones positivos con estructura electrónica de gas noble, ya que se requeriría de una energía muy elevada para perder cuatro o más electrones.

Radio atómico y radios iónicos

Correlación de radios atómicos con las configuraciones electrónicas. - De acuerdo con el modelo visto en la unidad anterior, los electrones están acomodados en un átomo en capas y subcapas difusas alrededor del núcleo, con el radio aproximado de una capa incrementándose conforme aumenta el número de capa de los electrones que la forman. Los electrones siendo cargas negativas se repelen entre sí; por otro lado, los electrones y los protones con cargas opuestas tienden a atraerse. Matemáticamente estas fuerzas están dadas por la ley de Coulomb:

$$\text{Repulsión electrón-electrón} \quad F_r = k \frac{e^2}{r^2}$$

$$\text{Atracción núcleo-electrón} \quad F_a = -k \frac{Ze^2}{r^2}$$

en donde k es la constante electrostática, e es la magnitud de la carga electrónica, Ze es la carga nuclear y r es la distancia entre las partículas.

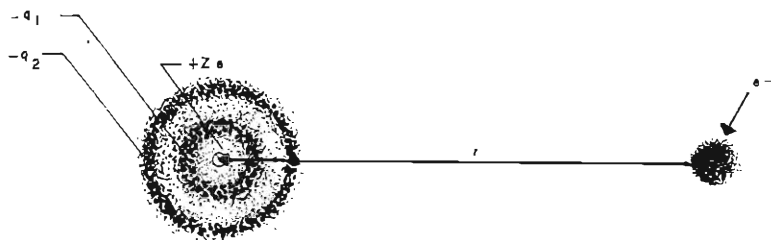


Figura 3.2.2. Protección de la carga nuclear por subcapas electrónicas internas.

En la figura 3.2.2. tenemos un modelo muy simplificado para representar un átomo, con su carga nuclear Z hacia el último electrón "apantallado" por las cargas q_1 y q_2 de los electrones en las dos capas internas, la fuerza de atracción del núcleo sobre los electrones más externos es:

$$F = -k \frac{e^2(Z - q_1 - q_2)}{r^2}$$

En base a este modelo consideremos el tamaño de los átomos. Como ejemplo examinemos la estructura electrónica de los elementos del grupo IA (Tabla 3.2.1.). Todos los átomos de estos elementos tienen un solo electrón fuera de una capa completa. Las capas completas están relativamente mucho más cerca del núcleo que el electrón más externo y forman esferas concéntricas de carga negativa alrededor del núcleo, que "apantallan" efectivamente la atracción de la carga del núcleo hacia los electrones más externos. Por lo tanto, la carga positiva del núcleo hacia el último electrón decrece marcadamente, de modo que el tamaño de los átomos de los metales alcalinos se incrementa del Li al Cs en esta familia.

Tabla 3.2.1. Radios de los metales alcalinos

Configuración de la capa externa	Li 2s	Na 3s	K 4s	Rb 5s	Cs 6s
Radio atómico en 10^{-10} m	1.52	1.86	2.31	2.44	2.62

Un argumento similar se puede aplicar para los elementos en el mismo periodo, esto es, con el mismo número de capas pero diferentes configuraciones electrónicas en la capa externa. Como un ejemplo, tomaremos el tercer período de elementos cuya configuración externa se muestra en la tabla 3.2.2. Los electrones en esta capa, estando a casi la misma distancia del núcleo, son mucho menos "apantallados" que los electrones internos. En vista de que Z va aumentando conforme vamos de izquierda a derecha de la tabla, incrementándose la fuerza de atracción sobre los últimos electrones, podemos comprender por qué el tamaño de los átomos decrece al ir del Na al Ar en este período.

Tabla 3.2.2. Radios de los elementos del tercer período

Configuración externa	Na 3s	Mg 3s ²	Al 3s ² 3p	Si 3s ² 3p ²	P 3s ² 3p ³	S 3s ² 3p ⁴	Cl 3s ² 3p ⁵
Radio atómico en 10^{-10} m	1.86	1.60	1.43	1.17	1.10	1.04	0.99

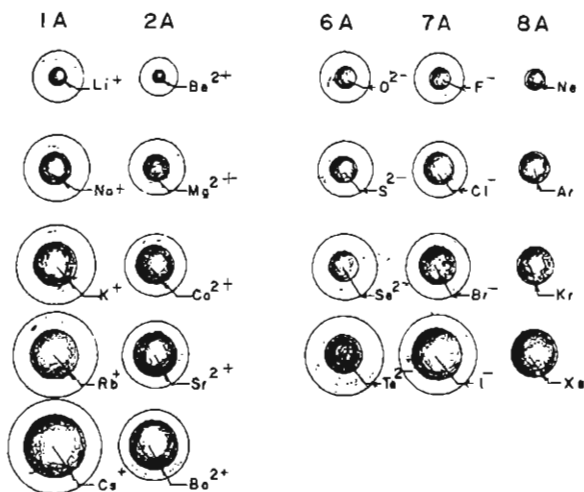


Figura 3.2.3. Tamaño de los iones

De la figura 3.2.3. se puede deducir que:

1. La serie de especies O^{2-} , F^- , Ne , Na^+ y Mg^{2+} , todos los cuales tienen el mismo número de electrones, muestra una disminución del radio con un incremento de la carga nuclear. En esta serie isoelectrónica, un incremento en la carga nuclear (de 8 en O^{2-} a 12 en Mg^{2+}) acerca a los electrones externos hacia el núcleo (radio de $O^{2-} = 1.40 \times 10^{-10} m$, radio de $Mg^{2+} = 0.65 \times 10^{-10} m$).
2. Cuando un átomo pierde electrones para formar un ión positivo (por ejemplo: $Na \rightarrow Na^+ + e^-$), hay una disminución del radio (1.86 a $0.95 \times 10^{-10} m$). La formación de un ión negativo de un átomo (por ejemplo: $F + e^- \rightarrow F^-$) produce un incremento en el radio (0.64 a $1.36 \times 10^{-10} m$).
3. En un grupo dado en la tabla periódica, el radio iónico generalmente se incrementa con el incremento en el número atómico (por ejemplo: Li^+ , Na^+ , K^+ ...).

La propiedad que identifica a un compuesto iónico es la habilidad de conducir la corriente eléctrica al fundir la sal, ya que los iones adquieren movilidad. En estado sólido es un conductor muy pobre debido a que los iones están relativamente inmóviles. Los compuestos iónicos son sólidos, con altos puntos de fusión y de ebullición (por arriba de los 500°C). Esto se debe a la gran cantidad de energía que se debe aplicar para contrarrestar las fuerzas interiónicas de atracción.

Los compuestos iónicos no son solubles en disolventes no polares, pero sí en disolventes muy polares, como el H_2O , ya que la estabilidad que se pierde al separar los iones positivos y negativos se recupera en la formación de enlaces ion-dipolo.

3.4. REACCIONES QUÍMICAS (T)

1. Objetivos

1. Formular el modelo de donador-aceptor e intercambio de partículas para reacciones químicas a partir de reacciones de transferencia de iones hidronio y de electrones;
2. Definir número de oxidación, reacción redox, reductor y oxidante, y aplicar estos conceptos al balanceo de reacciones;
3. Definir los conceptos de ácido y de base según Brønsted y aplicarlos al balanceo de reacciones.

2. Material de estudio

Modelo simple.

Consideremos un compuesto AX formado por los elementos A y X. Su pongamos que el enlace entre esos elementos es puramente iónico, por lo que podemos escribir:



Esta reacción, en la cual el compuesto AX se separa en sus dos iones, es un ejemplo de una reacción de disociación.

Esta forma tan simplificada de mostrar el fenómeno de la disociación es totalmente ficticia y no ocurre realmente. Sin embargo, la emplearemos en un principio, pues facilita la comprensión de fenómenos más complejos.

Ahora, supongamos que tenemos interés en estudiar diversas reacciones en las que participe el ión X^- . Para este fin, definiremos a este ión como la partícula y al compuesto AX, que la contiene, como el donador de esta partícula.

Sólo queda por definir al otro constituyente de AX, o sea A^+ , como el aceptor de la misma partícula X^- .



donador aceptor partícula

Estas definiciones se entienden claramente al observar la reacción (2). En primer lugar estudiaremos la reacción 2(a), que procede de izquierda a derecha. El compuesto AX, puesto que contiene a la partícula X^- , puede cederla, por lo que es un donador de ésta. Ahora, si vemos la reacción 2(b) que procede de derecha a izquierda, resulta evidente que cuando A^+ se encuentra con X^- podrá aceptarlo para formar el compuesto AX. De ahí que A^+ sea un aceptor de la partícula X^- . Es obvio que AX y A^+ están relacionadas por la partícula X^- y se les define como la pareja AX/ A^+ . En general, podemos definir cualquier pareja Donador/Aceptor respecto a una partícula. Para continuar con el estudio de las reacciones donde participa X^- , utilicemos ahora otros compuestos que contengan esta partícula, como BX, CX, y escribamos algunas de las reacciones de disociación correspondientes:



Comparemos ahora los compuestos AX, BX y CX, en base a su estabilidad; esto es, a la dificultad que presenta su disociación en iones. Representemos el orden de estabilidad de los compuestos como:



Esto es, el compuesto más difícil de disociar es el CX, y el que se disocia más fácilmente es el AX. Así, de los tres compuestos mostrados, AX es el menos estable y CX el más estable.

Volvamos ahora a la reacción (1):



Como AX lo hemos definido como poco estable, en vez del compuesto, y debido a la disociación, tendremos libres los iones A^+ (aceptor) y X^- (partícula), los cuales no tienen muchas posibilidades de reunirse para formar otra vez AX.

Al estudiar la reacción (4) resulta claro que la situación es precisamente la contraria, pues al ser CX muy estable, la reacción más importante es la que se lleva a cabo de derecha a izquierda.



Así pues, y considerando las reacciones estudiadas, podemos prever la posibilidad de que ciertas reacciones se lleven a cabo y otras no. Por ejemplo: Si se pone en contacto el compuesto AX con el ión C^+ , ¿qué reacciones se efectuarán? Es obvio que se producirá el compuesto CX. La explicación es sencilla. AX tiende a disociarse, liberando sus iones, por lo que X^- existe en estado libre; pero X^- , en presencia de C^+ , realmente no puede existir en estado libre pues tiende a unirse con este ión para formar CX, el compuesto más estable entre los estudiados, por lo que el fenómeno global que nosotros podemos observar estará dado por la reacción (5), suma de las reacciones (1') y (4''):



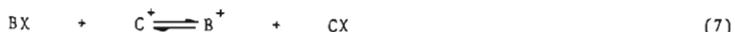
Esto es, la reacción global se lleva a cabo porque la partícula X^- ha sido transferida del donador AX (el menos estable) al aceptor C^+ , para formar CX (el compuesto más estable).

De inmediato, podemos sacar una conclusión: las reacciones de intercambio de partículas se llevan a cabo en el sentido de la formación del compuesto más estable. Así, es claro que, según lo establecido, la reacción:



se llevará a cabo de izquierda a derecha, pues BX es más estable que AX. Debe aclararse, sin embargo, que como BX no es tan estable como CX, la reacción (5) es mejor que la (6) en el sentido de que es más completa; esto es, al darse por terminada (en realidad, en el equilibrio) habrá mayor cantidad de productos (A^+ y CX) que en la (6), en la que quedaría a su vez, mayor cantidad de reactivos (AX y B^+) sin reaccionar.

Obviamente, la reacción:



también es posible

Reacciones en solución.

De la parte anterior podemos deducir también dos aspectos fundamentales:

- Las reacciones 1, 3 y 4, son representaciones muy simplificadas del fenómeno de la disociación;
- Los compuestos, de por sí, no se disocian, a menos que exista un aceptor que tome la partícula, y esto en mayor proporción cuanto menos estable sea el compuesto.

Consideremos esta vez una sustancia real, el cloruro de sodio, cuyo enlace es iónico. Para que la reacción teórica de disociación:

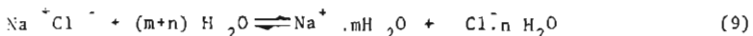


pueda llevarse a cabo, es necesario que se satisfagan ciertas condiciones. Esto es normal, pues si los cristales de cloruro de sodio se disociaran espontáneamente, la sal no existiría.

La condición principal para que la disociación se efectúe es la de tener los compuestos en solución.

Aunque el agua no es el único solvente existente, sí es todavía el más común y presenta un gran número de ventajas sobre la mayoría de los demás, por lo que sólo trataremos el caso de las soluciones acuosas.

Tomando en cuenta que la disociación se efectúa en solución acuosa, escribiremos esta reacción:



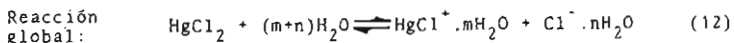
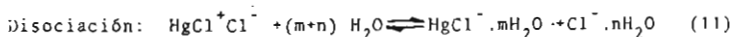
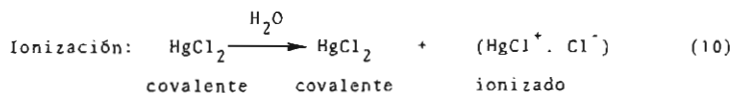
La nomenclatura $Na^+ Cl^-$ indica que aun en estado sólido, el enlace del cloruro de sodio es iónico. $Na^+ .mH_2O$ y $Cl^- .nH_2O$ son los iones hidratados. En el caso de cualquier otro solvente se les llama solvatados.

Sólo tomando en consideración la acción del agua, puede comprenderse por qué dos iones con cargas opuestas no se atraen para unirse y volver a formar el compuesto original. Posteriormente estudiaremos con cierta profundidad la estructura de la molécula del agua, pero para nuestros fines basta ahora con esquematizarla con una elipse en cada uno de cuyos extremos hay una cierta carga po-

La acción disociante del agua consiste solamente en envolver los iones con sus moléculas, orientadas según la carga del ión, manteniendo así separados a los iones.



Este es el caso más sencillo de disociación debido a que el agua se limita realmente a disociar puesto que los iones, aunque unidos, existen ya en el compuesto original. Sin embargo, es poco frecuente el hallar compuestos con carácter tan marcadamente iónico, como el cloruro de sodio, y la mayor parte de las sustancias poseen enlaces de tipo intermedio, entre iónico y covalente. En estos casos, la primera acción del agua es la de ionizar parcialmente el enlace ya que se trata de una molécula polar. Posteriormente, la parte ionizada sufre el efecto de la disociación. Por ejemplo, el cloruro mercúrico tiene un enlace marcadamente covalente, así:



Es esta última reacción la que normalmente se escribe y representa el estado de equilibrio en el cual una cierta cantidad del o de los reactivos (en este caso, sólo el cloruro mercúrico, ya que el agua es el solvente) coexiste, al no tener iones ni disociarse, con los iones hidratados y provenientes de la parte disociada. En general, la parte no disociada se denomina complejo.

Frecuentemente se simplifica la reacción al no indicar la presencia del agua.



Esta notación simplificada es aceptable y puede usarse casi siempre. Sin embargo, es sumamente importante tener en cuenta que:

-Aun cuando no se escriba el agua u otro solvente, ésta interviene siempre en las reacciones de disociación.

-Cuando se trata de reacciones en solución no puede considerarse que la ionización y la disociación sean lo mismo. De hecho ya hemos mostrado que se trata de dos etapas sucesivas del proceso total de disociación en el caso de los compuestos covalentes. También hemos mostrado que los compuestos iónicos son directamente disociados por el solvente, por lo que la etapa de ionización no existe. Así, es importante recordar que:

ionización \neq disociación.

Reacciones redox

Iniciemos ahora el estudio de las reacciones de óxido-reducción definiéndolas como aquellas en las que se transfiere la partícula más sencilla, desde el punto de vista químico: el electrón.

Tomenos, como primer ejemplo, el caso del hierro. Este elemento se presenta en tres formas diferentes: el metal, que se indica como Fe (0), el hierro (II) y el hierro (III).

El número romano entre paréntesis indica el número de electrones que el elemento ha perdido o ganado, respecto al número atómico. De hecho, éste representa la carga que tendría el átomo si todos los enlaces del compuesto en que se halla el elemento estuvieran rotos. Éste es el número de oxidación.

Es de gran importancia distinguir el número de oxidación de la carga del elemento. Debe notarse que al definir número de oxidación dijimos que sería igual a la carga, sólo en el caso en el que todos los enlaces estuvieran rotos, lo cual no siempre es posible. La carga es un término que se refiere únicamente a los iones y éstos, a veces, no existen en solución. Por ejemplo, en el caso del hierro, cuando escribimos Fe (III) nos referimos al número.

(o grado) de oxidación tres del hierro, sin que importe en qué forma se encuentra el elemento, por ejemplo: tres es el número de oxidación del hierro en el cloruro férrico, FeCl_3 , sin que esto implique la existencia de iones.

En cambio cuando escribimos Fe^{3+} , $3+$ se refiere a la carga del ión férrico.

Aunque en este ejemplo el número de oxidación del elemento y la carga del ión coinciden (para diferenciarlos es que uno se escribe con números romanos y el otro con arábigos) en otros no, y de ahí la importancia de diferenciarlos. El número de oxidación dos del manganeso en solución puede escribirse Mn(II) ó Mn^{2+} porque el ión Mn^{2+} existe. En cambio, el manganeso con número de oxidación siete sólo puede escribirse como Mn(VII) ya que el ión que le correspondería, Mn^{7+} , no existe. De hecho, este grado de oxidación del manganeso sólo se presenta en el ión complejo permanganato, MnO_4^- .

Volvamos ahora al caso del hierro. La única diferencia entre el Fe(II) y el Fe(III) es un electrón y podemos escribir:



e inclusive, ya que los dos iones existen:



Estas reacciones son equivalentes a la reacción (2), o sea:



donador aceptor partícula

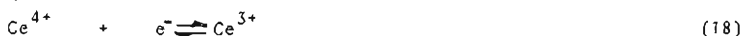
y así definimos la pareja: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

Recordemos que una reacción de este tipo sólo indica la posibilidad de que el donador ceda una partícula, pero que mientras no haya otro aceptor que pueda tomarla, la partícula realmente no es cedida, o sea, sólo hay transferencia de una partícula dada cuando se encuentran en presencia dos sistemas diferentes (dos parejas) y que además, se tiende a formar el compuesto más estable. Así, la reacción de transferencia del electrón que puede ceder el Fe(II) debe ser completada mediante otro sistema, el del $\text{Ce(III)}/\text{Ce(IV)}$.

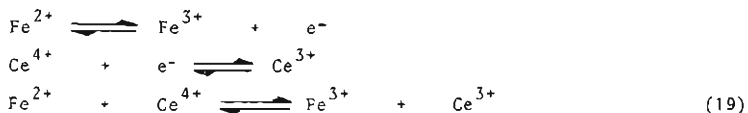
(IV), por ejemplo:



que también puede escribirse:



El poner en contacto una solución de Fe^{2+} con una de Ce^{4+} es equivalente a sumar las reacciones (15) y (18):



El donador de electrones recibe el nombre de reductor y el aceptor, de oxidante. El Fe^{2+} y el Ce^{3+} son reductores. El Fe^{3+} y Ce^{4+} son oxidantes. El Fe^{2+} se oxida al pasar a Fe^{3+} y el Ce^{4+} se reduce al pasar a Ce^{3+} .

La reacción (19) es una reacción de óxido-reducción, escrita en la forma más sencilla posible, ya que el agua no aparece, aunque obviamente está presente* (1). Sin embargo, al escribir los iones no estamos tratando de simplificar, porque esta reacción se lleva a cabo efectivamente entre iones que provienen, por ejemplo, de sales que al ponerse en solución pueden haberse ionizado (si su enlace era covalente) y en cualquier caso se han disociado.

Como veremos en otros ejemplos de reacciones en solución, en cada una se transfiere una sola partícula. Existe una excepción a esta regla y ésta la constituye precisamente el caso de las reacciones redox (de óxido-reducción) en las cuales es frecuente que se transfiera más de un electrón. Como ejemplo veamos un caso del manganeso, escrito como:

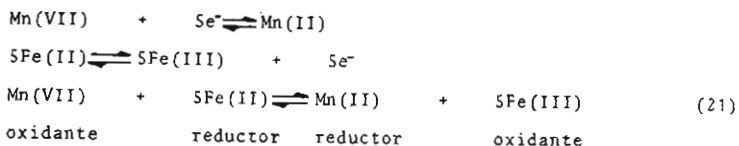


Este sistema puede reaccionar con el del hierro expresado en la reacción (14).

Para sumar las dos reacciones y escribir correctamente la reacción global, tendremos que multiplicar todos los miembros de la reacción (14) por cinco, con el fin de eliminar los electrones que, co

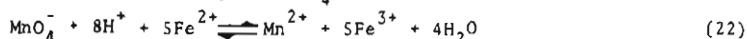
* De hecho, no sólo está presente, sino que es susceptible de participar en reacciones redox.

mo ya vimos en la reacción (19), no aparecen en la reacción global:



Es claro entonces que, como cada Fe(II), que es el reductor (donador), sólo puede ceder un electrón es necesario, para que la reacción quede balanceada, utilizar cinco Fe(II) para transferir cinco electrones al Mn(VII) que los requiere para transformarse en Mn(II).

La reacción (21), aunque es correcta, al estar expresada en términos de números de oxidación no nos dice realmente cuáles son las especies que intervienen. Como dijimos, el Mn(VII) sólo existe en el ión permanganato, MnO_4^- , pero al escribir esta especie, que es la que verdaderamente reacciona, hallaremos el problema de que el oxígeno del ión no tiene con quién reaccionar para formar una especie estable. Así, para escribir la reacción completa debemos añadir otro ión que reaccione con el oxígeno que se liberará al destruirse el ión complejo MnO_4^- :



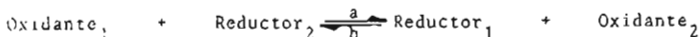
En la práctica, esta reacción se lleva a cabo efectivamente sólo en la presencia del protón (H^+) a alta concentración; o sea, en medio muy ácido.

Para finalizar, aclaremos que, aunque todas las reacciones en solución que hemos escrito son teóricamente reversibles, o sea, se pueden llevar a cabo de izquierda a derecha o de derecha a izquierda, lo cual hemos indicado por las dos flechas, en la práctica la reacción (19), la (21) y desde luego la (22) sólo proceden de izquierda a derecha, en forma apreciable.

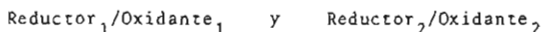
La explicación es simple. La reacción (19) se realiza porque el Ce^{4+} es un oxidante fuerte. Lo suficientemente fuerte para oxidar al Fe^{2+} . También es cierto que el Fe^{2+} es un reductor lo suficientemente fuerte para reducir al Ce^{4+} . En cambio, el Fe^{3+} no puede

oxidar al Ce^{3+} y hacerlo pasar a Ce^{4+} . Lo mismo sucede en el caso de la reacción (22). El ión permanganato es un oxidante muy fuerte, mucho más que el ión Fe^{3+} y, desde luego, el Fe^{2+} es un reductor mucho más fuerte que el ión Mn^{2+} .

Para generalizar estos razonamientos escribamos:



que es la reacción en que participan las parejas:



La reacción (a), de izquierda a derecha, sólo se llevará realmente a cabo si el oxidante₁ es más fuerte que el oxidante₂, que es equivalente a decir que el reductor₂ es más fuerte que el reductor₁. La reacción (b) se efectuará en las condiciones contrarias, o sea:

(a) procede si $\text{Ox}_1 > \text{Ox}_2$ o bien $\text{Red}_2 > \text{Red}_1$

(b) procede si $\text{Ox}_2 > \text{Ox}_1$ o bien $\text{Red}_1 > \text{Red}_2$

La fuerza de un reductor es una forma de expresar la facilidad con que cede electrones. La fuerza de un oxidante indica la facilidad con que acepta electrones.

Nótese que en una reacción redox es cierto que se tiende a la formación de las especies más estables: Un reductor débil, al no tener facilidad para ceder electrones, no varía, luego es estable. Un oxidante débil, al no tener capacidad para aceptar electrones, también es estable.

Reacciones ácido-base

Las reacciones ácido-base son aquellas en las que la partícula transferida es el protón: H^+ . Estrictamente hablando, debemos referirnos al protón hidratado, o sea, al ión hidronio:

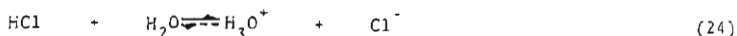


Estas reacciones son muy semejantes a las estudiadas anteriormente con la diferencia de que, en cada reacción, únicamente puede transferirse un protón.

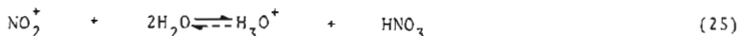
Arrhenius definió un ácido como una sustancia capaz de ceder protones, lo cual es bastante aceptable como definición, aunque incompleta. Si escribimos en forma simplificada la reacción de disociación del ácido clorhídrico, la definición es adecuada:



y también lo es si la escribimos en su forma real; esto es, haciendo participar al solvente, el agua, con lo que aparece el ión hidronio:



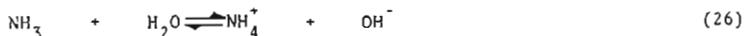
Pero la definición no basta para explicar por qué el ión nitronio, NO_2^+ , es un ácido, ya que, al no contener hidrógeno en su estructura, es incapaz de ceder un protón. Es claro que escribiendo una reacción en la que participe el agua sí se comprende el carácter ácido de este ión:



Es claro que el hidrógeno proviene del agua y no del nitronio, pero es este ión el que ha permitido la liberación del hidronio.

Así, la definición más amplia de ácido es la que dice que se trata de una sustancia capaz de liberar hidronios (o protones) en solución acuosa. Sin embargo, con mucha frecuencia se habla (y nosotros lo haremos) simplemente de ceder protones, porque todos los ácidos a los que nos referiremos son hidrogenados.

La definición de base, dada por Arrhenius, es bastante más deficiente. La definió como una sustancia capaz de ceder iones oxhidrilo. Esto explica la basicidad del hidróxido de sodio, NaOH (y de cualquier hidróxido), pero no la de un compuesto básico tan común como el amoníaco, NH_3 , que no contiene OH^- en su estructura. Una vez más, el término liberar, en vez de ceder, sería más adecuado. En efecto, escribiendo la reacción de disociación del amoníaco haciendo intervenir al solvente, sí aparece el OH^- .



Sin embargo, al definir a los ácidos en función de una partícula (H^+) y a las bases en función de otra (OH^-), no puede entenderse la reacción que existe entre este tipo de compuestos.

Brønsted resolvió el problema al definir tanto al ácido como a la base en términos de una sola partícula, el protón: Ácido es toda sustancia que, en solución, es capaz de ceder (o liberar) protones.

y base, toda sustancia capaz de aceptarlos. Esta definición es claramente la misma que hicimos anteriormente, de cualquier pareja donador/aceptor.



donador		aceptor		partícula
ácido		base		protón



aceptor		partícula		donador
base		protón		ácido

Así definimos las parejas HF/F^- y $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$.

Una vez más, la reacción de transferencia se llevará a cabo sólo en el caso en que se tengan en presencia un donador y un aceptor de la partícula, de parejas diferentes:



La reacción (a), de izquierda a derecha, es la que realmente se lleva a cabo, porque el ácido fluorhídrico, HF, es un ácido más fuerte que el ión amonio, NH_4^+ , o bien, porque el amoníaco, NH_3 , es una base más fuerte que el ión fluoruro, F^- .

Obviamente, y de forma semejante a la empleada en la sección anterior, la fuerza de un ácido está dada por su capacidad para ceder protones y la de una base por su capacidad para aceptarlos.

También en este caso se forman siempre las especies más estables: La base fluoruro es muy débil para tomar el protón del ácido amonio, que a su vez es demasiado débil para cedérselo. Así, ambas especies tienden a permanecer estables.

Un ejemplo particularmente importante de esto último es la disociación del ácido clorhídrico.

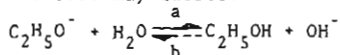


La única reacción posible es la (a), de izquierda a derecha, por

que el ácido clorhídrico no sólo es más fuerte que el protón (hidronio) si no que se le define como un ácido fuerte, porque la reacción de disociación es tan completa, que en el equilibrio no subsiste el ácido clorhídrico en su forma molecular. En general, los ácidos fuertes se caracterizan porque no existen en solución, ya que reaccionan muy completamente con el agua, de modo que lo único que queda en solución son el ión hidronio y el otro ión que formaba el ácido original (en el ejemplo, el ión cloruro). Esta última reacción (30) la hemos escrito en su forma completa, incluyendo al solvente para hacer notar el hecho de que la disociación se lleva a cabo porque el agua es un aceptor de la partícula (el protón); o sea, el agua es una base porque acepta protones. Sin embargo, el agua, al contener un protón en su estructura, debe ser también un donador potencial de esa partícula. De hecho, esto se constata en la reacción (26), en donde el amoníaco, que es una base, toma un protón del agua, por lo que ésta tiene que ser un ácido.

El agua es un solvente que tiene la propiedad de aceptar y de ceder protones; o sea, es una base y un ácido, y actúa en una forma o en otra, según el tipo de sustancia con la que reaccione: actúa como ácido frente a las bases y viceversa. Este tipo de sustancias, que pueden ceder o aceptar una misma partícula, reciben el nombre de anfóteros.

Para finalizar este estudio, hablaremos de las bases fuertes, que son las que al reaccionar con el agua se destruyen completamente, produciendo los iones resultantes de la transferencia del protón del agua a la base. Como ejemplo pongamos al ión etilato, que es una base muy fuerte:

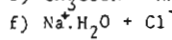
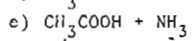
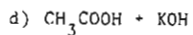


De las dos reacciones posibles, sólo la (a) se lleva a cabo. En estos casos (como en el de los ácidos fuertes también) se dice que el equilibrio está totalmente desplazado hacia la derecha.

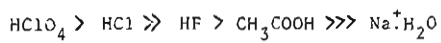
3. Problemas y preguntas

- 1) Agrupar en parejas donador-aceptor las siguientes sustancias, considerando que Y es la partícula:
C, FY, D, CY, M, NY, C, DY, F, MY, N.
- 2) ¿Cuál es la partícula susceptible de intercambiarse entre las siguientes parejas?
 $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$, $\text{Pb(II)}/\text{Pb(IV)}$, $\text{As(III)}/\text{As(V)}$
- 3) Definir los conceptos de reductor y de oxidante.
- 4) Separar los oxidantes de los reductores en las siguientes parejas:
 $\text{As(III)}/\text{As(V)}$, $\text{Ce(III)}/\text{Ce(IV)}$, $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$, $\text{Mn(IV)}/\text{Mn(VII)}$.
- 5) Diferencie el concepto de número de oxidación del de carga de un ión.
- 6) Se efectúan las distintas mezclas que se mencionan. Tomando en cuenta los poderes reductores dados, indicar el sentido en que se lleva a cabo la reacción, así como los productos formados
 - a) $\text{Fe(II)} + \text{Ce(IV)}$
 - b) $\text{Mn(II)} + \text{Fe(III)}$
 - c) $\text{Zn(O)} + \text{H(I)}$
 - d) $\text{Ag(O)} + \text{H(I)}$

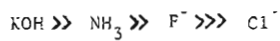
Poder reductor: $\text{Zn(O)} > \text{H(I)}$
 $\text{Fe(II)} > \text{Mn(II)}$
 $\text{Fe(II)} > \text{Ce(III)}$
 $\text{H(O)} > \text{Ag(O)}$
- 7) Defina el concepto de ácido y base fuertes.
- 8) Diferencie entre ionización y disociación.
- 9) Se efectúan las distintas mezclas que se mencionan. Tomando en cuenta las fuerzas relativas de los ácidos, indicar el sentido en que se lleva a cabo la reacción, así como los productos formados, escribiendo la reacción en su forma correcta:
 - a) $\text{HCl} + \text{KOH}$
 - b) $\text{HCl} + \text{ClO}_4^-$
 - c) $\text{HClO}_4 + \text{F}^-$



Fuerza relativa de los ácidos:



Fuerza relativa de las bases:



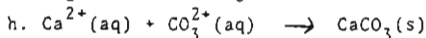
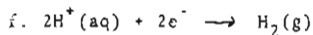
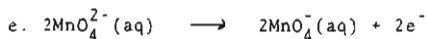
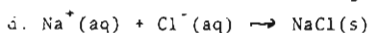
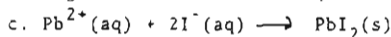
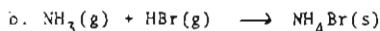
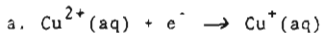
AUTOEVALUACIÓN

1. Escribir en orden creciente de energía de ionización, afinidad electrónica y de radio iónico, los siguientes elementos: Cs, F, S, Li y Be.

2. ¿Cuál es la partícula susceptible a intercambiarse entre las siguientes parejas?

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, $\text{H}_3\text{SO}_4^+/\text{H}_2\text{SO}_4$ y $\text{Mn(VII)}/\text{Mn(II)}$

3. Clasificar las siguientes reacciones en oxidación, reducción, ácido-base y de precipitación:



4. ¿De los siguientes compuestos, cuáles tienen enlace iónico?

CCl_4 , MgCl_2 , NO_2 , P_4O_{10} , BaSn_3 , Fe_2O_3 y NiO

U N I D A D 4: ENLACE COVALENTE I

C O N T E N I D O

4.1 ENLACE COVALENTE	(T)
4.2 CALORES DE REACCIÓN	(T)
4.3 CALORES DE COMBUSTIÓN	(L)
4.4 ORBITALES MOLECULARES	(T)

Participaron en la elaboración de esta unidad:

J. Hvegholm.

INTRODUCCIÓN

En esta unidad iniciaremos el estudio del enlace covalente, el cual es frecuente en muchos compuestos inorgánicos y predominante en los compuestos orgánicos. Debido a esto, se dedica una unidad completa, la quinta, a la discusión de las moléculas orgánicas.

En la presente unidad tratamos el enlace covalente en general desde el punto de vista estructural y energético.

4.1. ENLACE COVALENTE (T)

1. Objetivos

1. Definir el enlace covalente y el enlace covalente coordinado;
2. Definir radio covalente e indicar su variación periódica;
3. Enunciar la regla del octeto y mencionar algunas de sus excepciones;
4. Escribir las estructuras electrónicas de moléculas del tipo: CO , CO_2 , NH_3 , CH_4 , BF_3 , H_2O , BF_3NH_3 y Cl_2 , y iones del tipo: NH_4^+ , Cl^- , NO^+ y CN^- ;
5. Describir las propiedades físicas generales de compuestos covalentes típicos.

2. Referencias

1. Longo, L.
Química General.
Ed. McGraw-Hill, México, 1975.
2. Nuffield.
Química Avanzada, Libro del alumno 1,
Editorial Reverté, Barcelona, 1975.

3. Material de estudio

Enlace covalente

Los átomos, en la mayoría de las moléculas, se encuentran unidos

por el enlace covalente que consiste en la compartición de un par de electrones entre dos átomos. Este enlace se representa por una línea en las fórmulas estructurales. Por ejemplo:



Consideremos la molécula más simple, la de hidrógeno: H_2 . Cada átomo contiene un electrón que comparte con el otro. Esto lo representamos así: $\text{H} \times \times \text{H}$, en donde hemos marcado, por comodidad, el electrón de un átomo con un punto negro y el electrón del otro con una cruz. En sus compuestos covalentes, el hidrógeno forma siempre un solo enlace, puesto que en la primera capa sólo caben dos electrones. Decimos que la covalencia del hidrógeno es uno. En la molécula HF , hay ocho electrones de valencia en total, dos de los cuales son comunes al hidrógeno y al flúor. Su estructura electrónica es:

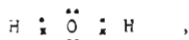


de modo que tanto el hidrógeno como el flúor completan sus capas de valencia respectivas.

Examinemos otros ejemplos: las moléculas de los halógenos F_2 , Cl_2 , Br_2 e I_2 . Cada molécula contiene $2 \times 7 = 14$ electrones de valencia, dos de los cuales son comunes a los dos átomos, así que cada átomo completa la estructura de gas noble con ocho electrones.



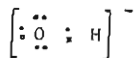
Estudiemos una molécula con más de dos átomos: el agua H_2O . Su estructura electrónica es:



es decir, el oxígeno forma dos enlaces covalentes. Se dice que su covalencia es de dos.

Asimismo, los iones compuestos contienen enlaces covalentes.

Consideremos el ion OH^- , cuya estructura electrónica es



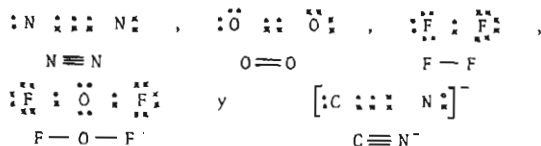
en donde el electrón extra se ha indicado por un círculo abierto. Así pues, podemos resumir que el enlace covalente simple consiste de un par de electrones compartidos entre dos átomos. La covalencia de un átomo se define como el número de enlaces covalentes simples que puede formar.

Regla del octeto

Según la regla del octeto cada elemento que interviene en un compuesto tiende a adoptar una configuración con ocho electrones en su capa externa.

Esta regla es importante tanto para el enlace iónico como para el covalente. Aquí sólo discutiremos su utilidad en los compuestos covalentes.

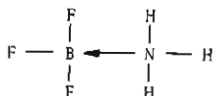
Es de observarse que la regla no tiene validez universal. Se cumple principalmente en compuestos que sólo contienen elementos del segundo período. Algunos ejemplos son: N_2 , O_2 , F_2 , F_2O y CN^- , cuyas estructuras electrónicas son:



Cuando hay más de un par de electrones compartidos decimos que existe un enlace múltiple: con cuatro electrones un enlace doble y con seis electrones un enlace triple. De las estructuras mencionadas observamos que el nitrógeno forma un triple enlace en N_2 : $\text{N}\equiv\text{N}$, y en $\text{C}\equiv\text{N}^-$, y el oxígeno un doble enlace en O_2 : $\text{O}=\text{O}$. Respecto al oxígeno podemos señalar que la estructura electrónica indicada no explica todas sus propiedades, ya que experimentos de muestran que, en realidad, el oxígeno tiene dos electrones desapareados; lo cual no se infiere de la estructura indicada. Modelos más refinados, tales como el de orbitales moleculares, explican este hecho.

La regla del octeto tiene varias excepciones, incluyendo el Li, Be y el B del segundo período. En un compuesto tal como BF_3 , el

Se han empleado puntos negros y círculos abiertos para representar los electrones del boro y del nitrógeno, respectivamente. El enlace covalente del B con el N contiene dos electrones que provienen del nitrógeno. Es un enlace covalente coordinado. Frecuentemente, la fórmula estructural se escribe:



donde la flecha indica el enlace coordinado. La dirección simboliza el aporte que hace el nitrógeno.

Radio covalente

Consideremos nuevamente la molécula de hidrógeno. Simbolizando los átomos por esferas podemos representar la molécula como:



r = radio covalente

En la molécula, los núcleos se mantienen a una distancia fija de aproximadamente $0.74 \times 10^{-10} \text{ m}$. Los núcleos oscilan uno respecto a otro con una amplitud de unos pm a la temperatura ambiente, y un poco mayor a temperaturas más altas. Estas vibraciones se despreciarán en lo que sigue.

Definiremos ahora el radio covalente como la mitad de la distancia internuclear. En el caso de hidrógeno el radio será:

$$r_{\text{H}} = \frac{0.74}{2} \times 10^{-10} \text{ m} = 0.37 \times 10^{-10} \text{ m}$$

En general, el radio covalente aumenta de arriba hacia abajo en un grupo, y de derecha a izquierda en un período. Así por ejemplo,

$$r_{\text{I}} > r_{\text{Br}} > r_{\text{Cl}} > r_{\text{F}} \quad \text{y}$$

$$r_{\text{C}}(\text{enlace simple}) > r_{\text{N}}(\text{enlace simple}) > r_{\text{O}}(\text{enlace simple})$$

Los radios covalentes tienen un significado preciso: la suma de

los radios de enlace covalente simple de dos átomos es igual a la distancia que separa a estos átomos cuando están unidos por dicho enlace.

En el caso de enlaces múltiples, las distancias intermoleculares son diferentes de las que son características de los enlaces simples, como se ve en los siguientes datos:

Distancia Internuclear en 10^{-10} m

C — C	1.54
C = C	1.34
C \equiv C	1.21
N — N	1.47
N = N	1.20
N \equiv N	1.10
C — O	1.43
C = O	1.22
C \equiv O	1.13

Como promedio se puede suponer que la longitud del enlace doble es 0.20×10^{-10} m más pequeña que la del enlace simple, y la del enlace triple 0.32×10^{-10} m más pequeña que la del enlace simple. Por ejemplo, la longitud del enlace C—N es de 1.47×10^{-10} m. Así que las longitudes de C=N y C \equiv N serían 1.27 y 1.15×10^{-10} m, los cual concuerda razonablemente bien con los datos experimentales.

Propiedades físicas de los compuestos covalentes

Los compuestos covalentes con moléculas aisladas (tales como N₂, HF, CH₄, Br₂, I₂ y C₂₀H₄₂), tienen propiedades físicas características debido a que los electrones se encuentran totalmente confinados en los átomos o en los enlaces, y que las fuerzas intermoleculares* son débiles y aumentan con el número atómico de cada átomo y el número de átomos en la molécula.

Así, las moléculas ligeras como H₂, O₂, Cl₂, HF y HCl, son gases a temperatura ambiente, teniendo los tres primeros el punto de ebullición muy bajo.

El aumento de las fuerzas intermoleculares con el número atómico

*Estas fuerzas, llamadas de Van der Waals, se estudiarán con más detalle en el curso de Estructura de los Materiales.

se manifiesta en los halógenos:

		<u>Punto de fusión</u> °C	<u>Punto de ebullición</u> °C
F ₂	gas amarillo	-223	-187
Cl ₂	gas verde	-102.6	-134.6
Br ₂	líquido café	- 7.3	58.7
I ₂	sólido gris	113.5	184

El aumento de las fuerzas intermoleculares con el número de átomos se manifiesta en la serie de hidrocarburos:

CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀	gases
C ₅ H ₁₂ , C ₆ H ₁₄ , C ₇ H ₁₆ , C ₈ H ₁₈ , ... C ₁₇ H ₃₆	líquidos
C ₁₈ H ₃₈ , C ₁₉ H ₄₀ , ...	sólidos

Los sólidos moleculares son generalmente muy blandos, salvo en caso de algunos polímeros, cuyas moléculas contienen millones de átomos. Ejemplos típicos son los materiales plásticos que frecuentemente sustituyen a los materiales tradicionales: cerámicas, madera y metal.

4. Problemas y preguntas

1. Escribir las estructuras electrónicas de las siguientes moléculas y iones: CO, NH₃, NO⁺, Cl⁻ y BF₃. Indicar, además, si hay enlaces múltiples.
2. Escribir, en orden creciente según el radio covalente, los siguientes elementos: I, P, F, O y B.
3. Definir el enlace covalente coordinado.
4. ¿Cuál de las siguientes moléculas tendrá el punto de ebullición más elevado? CCl₄, CI₄, CH₄ y CF₄.
5. Sabiendo que la longitud del enlace N-O es de 1.36×10^{-10} m, estimar la longitud del enlace N=O.

4.2. CALORES DE REACCIÓN (T)

1. Objetivos

1. Definir energía de enlace;
2. Definir los calores de reacción y de formación;
3. Estimar los calores de reacción y de formación a partir de las energías de enlace.

2. Referencias

Nuffield;

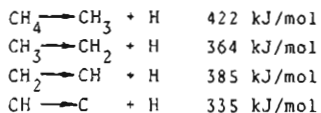
Química avanzada, libro del alumno 1.

Editorial Reverté, Barcelona, 1975.

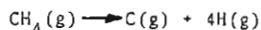
3. Material de estudio

Energía de enlace. Consideremos una molécula diatómica. La energía necesaria para separar una distancia infinita los dos átomos se llama energía de disociación o energía de enlace. En el caso de la molécula más simple, la de hidrógeno, esta tiene el valor de 436 kJ/mol. Para una molécula poliatómica, la energía necesaria para romper cierto enlace se llama energía de disociación del enlace. Esta energía depende de los demás enlaces presentes y, sobre todo, del número de enlaces rotos previamente.

Así, por ejemplo, la energía necesaria para romper cada uno de los enlaces C—H en la molécula de metano, CH₄, es:



A fin de no tener que hablar de cuatro diferentes energías de disociación del enlace C—H, para la molécula de CH₄, definimos la energía de enlace de C—H como el promedio de la energía de cada enlace. Es decir, la energía de enlace de C—H se define como la cuarta parte de la energía necesaria para la reacción:



De los valores arriba mencionados se tiene que la energía de enlace de C—H es:

$$\frac{1}{4}(422 + 364 + 385 + 335) \text{ kJ/mol} = 376.5 \text{ kJ/mol}$$

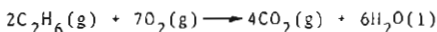
Este valor difiere un poco del valor consignado en las tablas que es de 405 kJ/mol, debido a que nos hemos limitado a considerar solamente los enlaces en el metano. Es importante notar que las energías de enlaces se refieren a transformaciones en el estado gaseoso.

Calor de reacción

Debido a que los enlaces tienen energías (muy) diferentes, una reacción química, en la cual se rompen ciertos enlaces y se forman otros, por lo general viene acompañada de absorción de calor de los alrededores o bien desprende calor.

Por esto, el concepto de calor de reacción es útil. Lo definiremos como el calor liberado o absorbido en una reacción. El calor de la reacción se refiere a un mol de las cantidades especificadas en la ecuación de reacción.

Consideremos como ejemplo la combustión del etano:



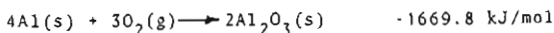
El calor de reacción es de -3120 kJ, lo cual se refiere a la producción de 4 mol de $\text{CO}_2(\text{g})$ y 6 mol de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

Con la presente definición de calor de reacción, una reacción exotérmica en la que se produce calor tiene un valor negativo de su calor de reacción, mientras que una reacción endotérmica en la que se absorbe calor tiene un calor de reacción positivo.

Calor de formación

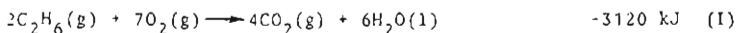
Se define como el calor absorbido o liberado cuando un compuesto se forma a partir de los elementos en sus estados normales; es decir, a la temperatura de 25°C y la presión de 1 atm. Este calor de formación se indica por ΔH_f° , y se denomina entalpía de formación. Como tal se encuentra en muchas tablas.

Por ejemplo:



De la definición se sigue que los calores de formación de los elementos son iguales a cero. Así, para $H_2(g)$, $O_2(g)$, etc.: $\Delta H_f = 0$. En el Libro de Datos se encuentra una lista amplia de los calores de formación de compuestos orgánicos e inorgánicos.

Muchos de estos datos se han obtenido a partir de mediciones de calores de combustión. Si se conocen los calores de formación de los productos de combustión, el calor de formación de un compuesto se puede determinar a partir del calor de combustión. Por ejemplo:



Es de observarse que el estado estándar del carbono es grafito. La ecuación (IV) se obtiene multiplicando la ecuación (II) por 2, la (III) por 3/2 y la (I) por -1/2, y sumando las ecuaciones resultantes.

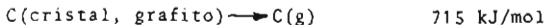
Estimación de los calores de reacción a partir de las energías de enlace

Se pueden estimar los calores de reacción a partir de los valores de las energías de enlace. Consideremos dos ejemplos:

1. Calor de formación del etano.



Como las energías de enlaces se refieren a transformaciones en el estado gaseoso, necesitamos conocer el calor de sublimación del grafito, el cual es aproximadamente de 715 kJ/mol.



Para formar el etano se necesita sublimar el grafito, romper 3 enlaces $H-H$ y formar un enlace $C-C$ y 6 enlaces $C-H$.

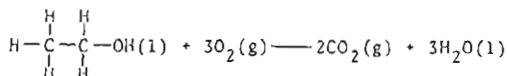
Sublimación del grafito, se absorbe $2 \times 715 = 1430 \text{ kJ}$

se rompen 3 enlaces H—H, se absorbe	$3 \times 436 = 1308 \text{ kJ}$
En total se absorbe	2738 kJ
Cuando se forma un enlace C—C, se desprende	346 kJ
Cuando se forman 6 enlaces C—H, se desprende	$6 \times 413 = 2478 \text{ kJ}$
En total se desprende	2824 kJ

Por lo tanto, el calor de formación es: $2738 - 2824 = -86 \text{ kJ/mol}$, lo cual coincide con el valor experimental de -85 kJ/mol .

2. Calor de combustión del etanol.

Consideremos la reacción:



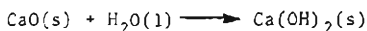
Aquí hacemos uso de los calores de vaporización del etanol y del agua, los cuales tienen los valores de 39 kJ/mol y 44 kJ/mol , respectivamente.

Cuando el etanol se evapora, se absorbe	39 kJ
Cuando se rompen 5 enlaces C—H, se absorbe	$5 \times 413 = 2065 \text{ kJ}$
Cuando se rompe 1 enlace C—O, se absorbe	358 kJ
Cuando se rompe 1 enlace O—H, se absorbe	464 kJ
Cuando se rompe 1 enlace C—C, se absorbe	346 kJ
Cuando se rompen 3 enlaces O=O, se absorbe	$3 \times 497 = 1491 \text{ kJ}$
En total se absorbe	4763 kJ
Cuando se forman 4 enlaces C=O, se desprende	$4 \times 803 = 3212 \text{ kJ}$
Cuando se forman 6 enlaces O—H, se desprende	$6 \times 464 = 2784 \text{ kJ}$
Cuando se condensa 3 mol de agua, se desprende	$3 \times 44 = 132 \text{ kJ}$
En total se desprende	6128 kJ

El calor de combustión será: $4763 - 6128 = -1365 \text{ kJ/mol}$ y el valor experimental es de: -1367 kJ/mol .

4. Problemas

1. El propósito de esta serie de cuestiones es determinar la variación de entalpía standard a 298K cuando se hacen reaccionar 7 g de óxido de calcio con agua:

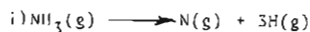


- i) ¿Cuál es el $\Delta H_{f,298}$ del producto en kJ mol^{-1} ?
- ii) ¿Cuál es la suma de $\Delta H_{f,298}$ (kJ mol^{-1}) de los reactivos?
- iii) ¿Cuál de los dos, los reactivos o los productos de reacción, tiene el mayor contenido energético?
- iv) ¿En cuánto difiere la entalpía de los productos de la de los reactivos?
- v) ¿Cuál es el valor de ΔH_{298} (kJ mol^{-1}) para la reacción indicada anteriormente?
- vi) ¿Cuál es el peso de un mol de óxido de calcio?
- vii) ¿Qué fracción de mol son 7 g de óxido de calcio?
- viii) ¿Cuál es la transferencia de calor que se produce cuando reaccionan 7 g de óxido de calcio con agua (ver si la reacción es exotérmica o endotérmica)?

2. Calcular el valor de ΔH_{298} para las siguientes reacciones:

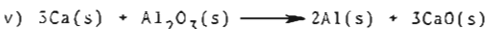
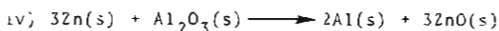
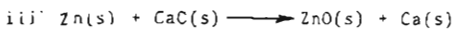
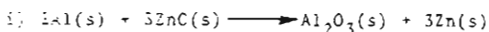
- i) $\text{CH}_3\text{OH(l)} + \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{CO}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{O(g)}$
- ii) $\text{SO}_2\text{(g)} + 2\text{H}_2\text{S(g)} \longrightarrow 3\text{S(s)} + 2\text{H}_2\text{O(l)}$
- iii) $\text{Fe(s)} + 2\text{Ag}^+\text{(aq)} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}\text{(aq)} + 2\text{Ag(s)}$
- iv) $\text{Ba}^{2+}\text{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}\text{(aq)} \longrightarrow \text{BaSO}_4\text{(s)}$
- v) $\text{N}_2\text{O(g)} + \text{Cu(s)} \longrightarrow \text{CuO(s)} + \text{N}_2\text{(g)}$
- vi) $\text{NH}_4\text{Cl(s)} \longrightarrow \text{NH}_3\text{(g)} + \text{HCl(g)}$
- vii) $\text{NaCl(s)} \longrightarrow \text{Na}^+\text{(g)} + \text{Cl}^-\text{(g)}$
- viii) $\text{NH}_4\text{Cl(s)} \longrightarrow \text{NH}_4^+\text{(aq)} + \text{Cl}^-\text{(aq)}$
- ix) $\text{Mg(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{MgO(s)}$
- x) $\text{Mg}^{2+}\text{(g)} + \text{O}^{2-}\text{(g)} \longrightarrow \text{MgO(s)}$

3. Calcular ΔH_{298} para las siguientes reacciones.



¿Qué generalizaciones se pueden deducir de su respuesta respecto a las energías de los enlaces en los hidruros de los elementos del grupo V?

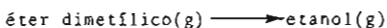
4. Calcular ΔH_{298} para cada una de las siguientes reacciones.



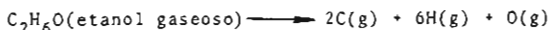
5. El etanol y el éter dimetílico tienen la misma fórmula molecular $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. El calor de combustión a 298 K del etanol (gaseoso) es $-1402 \text{ kJ mol}^{-1}$ y el del éter dimetílico (gaseoso) es $-1456 \text{ kJ mol}^{-1}$. La finalidad de la siguiente serie de preguntas es llegar a una explicación de la diferencia entre los dos calores de combustión.

i) Escribir ecuaciones (que indiquen ΔH_{298}) para la combustión de (a) etanol(g) y (b) éter dimetílico(g).

ii) Deducir de (i) el valor de ΔH_{298} en kJ mol^{-1} para el cambio hipotético:



iii) Suponer que ΔH_1 es la transferencia de calor correspondiente al cambio



y que ΔH_{11} es la transferencia de calor durante el proceso:



Calcular $\Delta H_1 - \Delta H_{11}$.

iv) De entre las explicaciones siguientes, ¿cuál es la que mejor justifica la diferencia entre ΔH_1 y ΔH_{11} de la cuestión (iii)?

- A) El éter dimetílico es más volátil que el etanol.
- B) Los productos de las dos reacciones no son iguales.
- C) La relación de pesos de carbono, hidrógeno y oxígeno no es la misma en los dos reactivos.
- D) Las energías de enlace entre el carbono, el hidrógeno y el oxígeno no son iguales en los dos reactivos.
- E) 1 mol de etanol pesa más que un mol de éter dimetílico.

6) ¿Cuál de los calores de las reacciones representadas por las siguientes ecuaciones sería la energía del enlace H-Cl?

- A) $\text{HCl(g)} \longrightarrow \text{H(g)} + \text{Cl(g)}$
- B) $2\text{HCl(g)} \longrightarrow \text{H}_2\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$
- C) $\text{HCl(g)} \longrightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2\text{(g)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2\text{(g)}$
- D) $\text{HCl(g)} \longrightarrow \text{H}^+\text{(aq)} + \text{Cl}^-\text{(aq)}$
- E) $\text{HCl(g)} \longrightarrow \text{H}^+\text{(g)} + \text{Cl}^-\text{(g)}$

4.4. ORBITALES MOLECULARES (T)

1. Objetivos

1. Trazar un esquema para representar en el espacio los orbitales s , p_x , p_y y p_z ;
2. Definir orbital molecular;
3. Describir la formación de enlaces σ y π ;
4. Enunciar los postulados de la teoría de los orbitales moleculares;
5. Predecir mediante diagramas de energía, el orden de enlace, la posible existencia de la molécula, el tipo de enlace y el número de electrones desapareados en las moléculas diatómicas homonucleares: H_2 , He_2 , Li_2 , Be_2 , B_2 , C_2 y N_2 y sus iones correspondientes.

2. Referencias

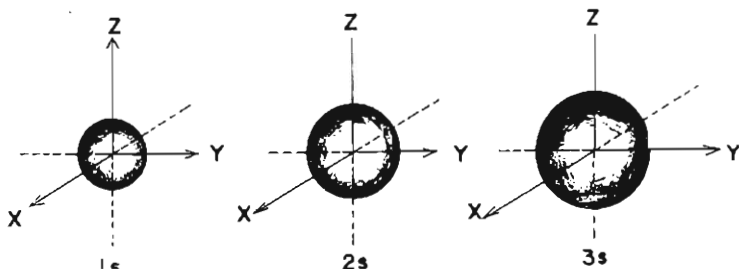
Longo, L.

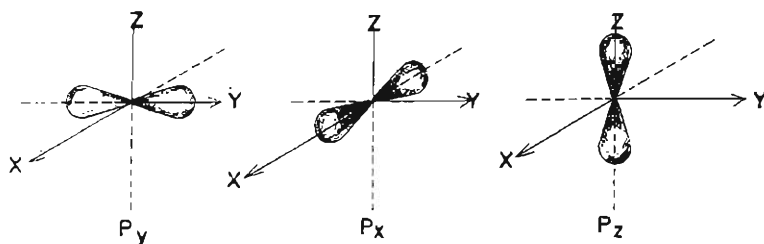
Química.

McGraw-Hill, México, 1975.

3. Material de estudio

Teoría de los orbitales moleculares. La forma de los orbitales atómicos. Indicamos abajo las gráficas que representan a los orbitales atómicos s , p . En las gráficas se ven las superficies que delimitan las regiones dentro de las cuales hay una gran probabilidad de encontrar al electrón.

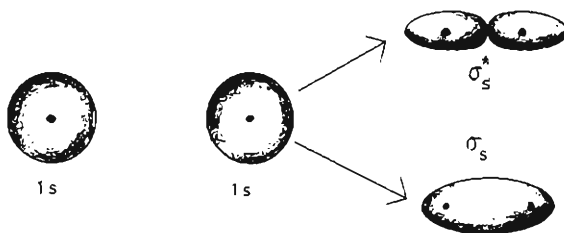




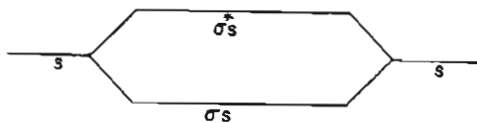
Vemos que los orbitales s tienen simetría esférica mientras que los orbitales p son simétricos frente a rotaciones alrededor de un eje x , y o z .

La formación de orbitales moleculares

Según la teoría de orbitales moleculares, el enlace covalente entre dos átomos se forma cuando hay traslape de dos de sus orbitales atómicos, y la fuerza del enlace aumenta en proporción a la magnitud del traslape. El nuevo orbital formado, común a los dos átomos, se llama orbital molecular. A partir de dos orbitales atómicos se forman dos orbitales moleculares, uno de enlace y otro de antienlace. El orbital de enlace tiene una energía menor que la energía de los orbitales atómicos originales cuando los átomos están completamente separados. El orbital de antienlace tiene mayor energía que la de dos átomos separados. Por ejemplo, de dos orbitales s se forman:

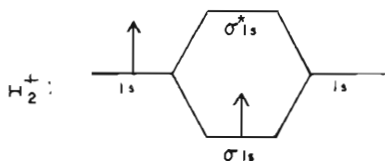


Sus energías se representan en un diagrama de niveles de energía:

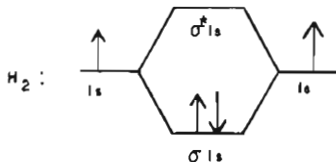


En base a este diagrama podemos discutir las moléculas H_2^+ , H_2 , He_2^+ y He_2 , utilizando un principio parecido al de construcción en el caso atómico y tomando en cuenta, además, la regla de Hund y el principio de exclusión de Pauli:

1. Los orbitales se ocuparán en el orden creciente de energía.
2. No más de dos electrones pueden ocupar el mismo orbital.
3. Cuando varios orbitales tengan la misma energía, deberán ocuparse todos los orbitales con un electrón y sólo después se colocará el segundo electrón.

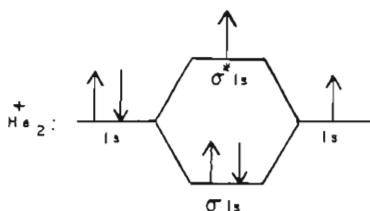


Observamos que la molécula tiene una energía menor que la suma de las energías de los átomos separados, es decir, la molécula es estable. Un solo electrón participa en el enlace covalente. Por esto decimos que el orden de enlace es de 1/2.

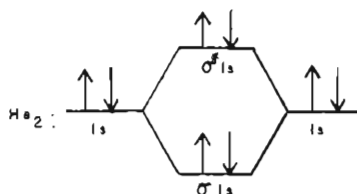


Igualmente se observa que la molécula es estable. Dos electrones establecen el enlace covalente, es decir: el orden de enlace es de 1, lo cual corresponde a la forma tradicional de escribir la mo

Molécula H_2^+ . Con respecto a H_2 el enlace es más fuerte y más corto.



La molécula es estable, ya que el número de electrones de enlace es mayor que el número de electrones de antienlace. El orden del enlace es de $1/2$. La molécula es menos estable que H_2 y la longitud de enlace mayor.

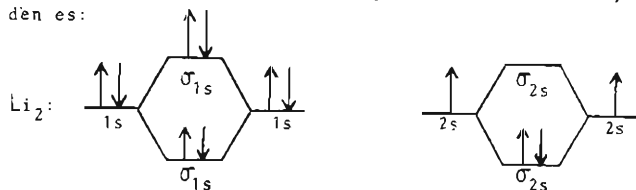


Aquí el número de los electrones de enlace es igual al de antienlace. Por esta razón, la molécula no es estable.

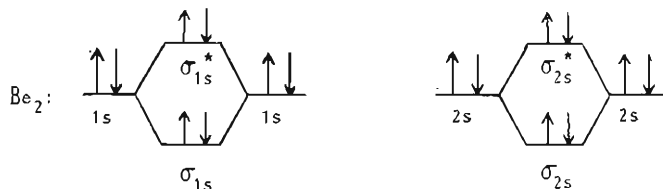
TABLA. Propiedades de H_2^+ , H_2 , He_2^+ y He_2 .

Configuración electrónica	Nº de electrones de enlace menos Nº de electrones de antienlace	Longitud de enlace 10^{-10}m	Energía de disociación kJ/mol
$\text{H}_2^+ (\sigma_{1s})^1$	1	1.06	256
$\text{H}_2 (\sigma_{1s})^2$	2	0.74	432
$\text{He}_2^+ (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^1$	1	1.08	300
$\text{He}_2 (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2$	0	—	—

Cuando intervienen varios orbitales atómicos en la configuración de uno de los átomos es necesario arreglar los orbitales moleculares en orden creciente de energía. En el caso de $1s$ y $2s$ el orden es:

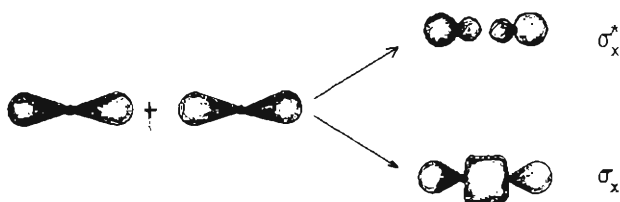


La molécula es estable. El orden del enlace es igual a 2.

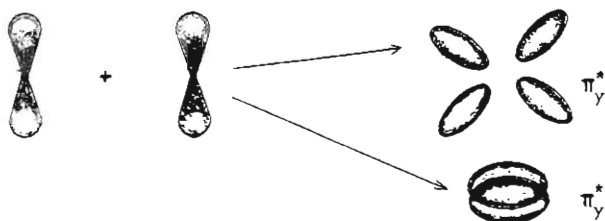


La molécula no existe, pues el número de electrones de enlace es igual al de antienlace.

Antes de seguir con los demás elementos del segundo período, consideremos los orbitales moleculares formados por dos orbitales atómicos p .



El último orbital molecular, tanto el de enlace como el de antienlace, se representa con un símbolo distinto a los anteriores, debido a que no poseen simetría rotacional alrededor del eje inter nuclear, tal como se muestra en la figura siguiente:



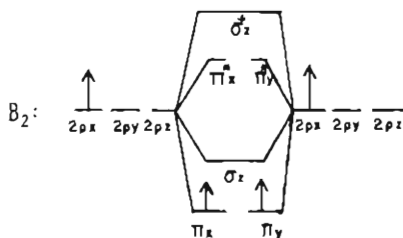
Para B_2 , en donde hay tres orbitales p con un electrón en total, es necesario conocer el orden energético de los orbitales σ_z , π_x , π_y , y de los correspondientes orbitales de antienlace. Experimentalmente se encuentra que para el Li_2 , B_2 , C_2 y N_2 , el orden es:

$$\pi_x = \pi_y < \sigma_z < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*$$

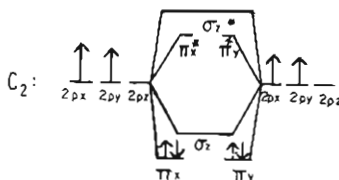
en tanto que para O_2 y F_2 el orden es:

$$\sigma_z < \pi_x = \pi_y < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*$$

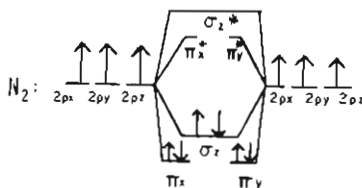
En general, el orden del enlace es igual al número de pares de electrones de enlace menos el número de pares de antienlace. Los diagramas siguientes muestran la formación de los niveles de energía provenientes de la combinación de los niveles 2p. Puesto que los niveles de energía de los electrones 1s y 2s son comunes para el B_2 , C_2 , etc., éstos no contribuyen al enlace de estas moléculas y no aparecen en los diagramas.



La molécula es estable ya que el orden del enlace es de 1. El tipo de enlace es π .



La molécula es estable con orden del enlace igual a 2. El tipo de enlace es doble, ambos siendo enlaces π .



La molécula es estable con orden del enlace igual a 3. El triple enlace consiste de un σ y dos π .

Ejercicio. Demostrar que O_2 tiene un enlace doble, que F_2 tiene un enlace simple y que Ne_2 no existe.

4. Problemas y Preguntas

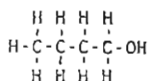
1. Trazar un esquema para los orbitales atómicos $2s$, $3p$ y $2p_x$.
2. Trazar un esquema para los orbitales moleculares σ y π .
3. ¿A partir de qué orbitales atómicos se forma un enlace π ?
4. Dibujar el diagrama de niveles de energía para cada una de las moléculas diatómicas: Be_2 , Li_2^+ , N_2 y B_2^+ . Determinar el orden de enlace, la posible existencia de la molécula o ión, el tipo de enlace y el número de electrones desapareados.

AUTOEVALUACIÓN

1. Escribir la estructura electrónica (de Lewis) de los siguientes iones y moléculas: SO_2 , Cl_2O , NO_2^- y BF_4^- .

2. Escribir en orden creciente de radio covalente, los siguientes elementos: O , N , I y H .

3. Estimar, en base a las energías de enlace, el calor de formación de 1-butanol:



4. Estimar, en base a la energía de enlace, el calor de combustión del propeno:



5. Dibujar el diagrama de niveles de energía para cada una de las moléculas diatómicas: Be_2 , Li_2^- y N_2^+ . Determinar el orden de enlace, existencia, tipo de enlace y el número de electrones desapareados en cada molécula.

6. Dibujar las gráficas que representan los orbitales: 4s , 3p_z , 2s , 2p_y y 4p_x .

7. ¿A partir de qué orbitales se forman enlaces σ , y enlaces π ?

UNIDAD 5: ENLACE COVALENTE II

CONTENIDO

5.1 NOMENCLATURA E ISOMERÍA DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS (T)

5.2 HIBRIDACIONES Y ÓRBITALES MOLECULARES DESLOCALI
ZADOS (T)

5.3 REACCIONES TÍPICAS (T)

5.4 REACCIONES TÍPICAS DE ALCANOS, ALQUENOS, ALQUINOS
Y AROMÁTICOS (L)

5.5 GEOMETRÍA DE ALGUNAS MOLÉCULAS INORGÁNICAS (T)

Participaron en la elaboración de esta unidad:

J. Hvegholm.

5.1. NOMENCLATURA E ISOMERÍA DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS (T)

1. Objetivos

1. Nombrar a los alcanos, alquenos y alquinos según las reglas de la IUPAC;
2. Definir el concepto de isomería y aplicarlo a la nomenclatura de las moléculas orgánicas.

2. Referencias

Nuffield

Química Avanzada, libro del alumno 1.

Ed. Reverté, Barcelona, 1975.

Linstromberg, W.W.

Curso breve de Química Orgánica.

Ed. Reverté, Barcelona, 1977.

3. Material de estudio

El carbono tiene cuatro electrones de valencia y puede aceptar otros cuatro electrones para completar su capa externa. Así, el carbono forma cuatro enlaces covalentes en sus compuestos covalentes. Estos enlaces pueden ser simples, dobles o triples. Otra característica del carbono es su tendencia a formar cadenas de átomos de carbono. Esto se debe a que la fuerza del enlace $C-C$ es comparable a la de los enlaces $C-O$, $C-N$ ó $C-H$. Esta tendencia a formar enlaces consigo mismo explica la gran diversidad de compuestos orgánicos que en número supera grandemente a los inorgánicos. En particular, los compuestos con hidrógeno son numerosos e importantes. Éstos se llaman hidrocarburos. Los hidrocarburos se dividen generalmente en alcanos o parafinas, que únicamente tienen enlaces $C-C$ simples; alquenos u olefinas que tienen uno o varios enlaces dobles $C=C$; alquinos o acetilenos, que tienen uno o varios enlaces triples $C\equiv C$; cicloalcanos o naftenos y cicloalquenos, en los que hay una estructura cíclica, y finalmente arenos o aromáticos que contienen una estructura cíclica diferente tanto de la de los cicloalcanos como de los cicloalquenos. A los alcanos y cicloalcanos se les denomina hidrocarburos saturados; a los alquenos, alquinos y cicloalquenos se les llama insatu-

rados, en tanto que los arenos constituyen especies intermedias entre estas dos categorías.

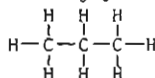
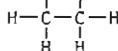
Alcanos

Son hidrocarburos saturados formados por carbono e hidrógeno, en los que cada átomo de carbono está unido a otros cuatro átomos por enlaces covalentes sencillos. Los alcanos también se denominan parafinas, debido a su poca reactividad. Las fórmulas moleculares de los alcanos se obtienen de la fórmula general C_nH_{2n+2} donde n es el número de carbonos presentes. Los tres alcanos más simples son:

Fórmula molecular:



Fórmula estructural

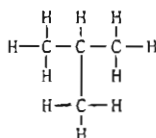
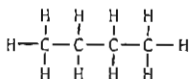


metano

etano

propano

Debe notarse que todos los átomos de carbono se encuentran sobre una misma línea. Este tipo de hidrocarburos se conocen como lineales. A partir de cuatro átomos de carbono, se presenta la posibilidad de estructuras diferentes con la misma fórmula molecular.



En la primera, ningún carbono, está unido a otros dos, mientras que en la segunda un carbono está unido a otros tres. Estas moléculas con la misma fórmula molecular y que poseen estructuras diferentes se llaman isómeras. Cuando las fórmulas estructurales son diferentes se habla de isomería estructural. Debemos pues nombrarlas de modo diferente. La estructura lineal se llama butano. La nomenclatura de los hidrocarburos ramificados se establece definiendo nombres de los radicales alquilo, los cuales se obtienen cuando se quita un átomo de hidrógeno a un alcano. Por ejemplo, en el caso del metilo y etilo se tendrá:



Para formar el segundo alcano ramificado con cuatro átomos se observa que la cadena más larga de átomos de carbono consta de tres átomos. El compuesto es por tanto un derivado del propano con un grupo de metilo substituido en el átomo 2 cuando la cadena más larga se numera de un extremo. En consecuencia, el nombre del segundo alcano será 2-metilpropano. Los nombres de los alcanos superiores al butano se forman usando un prefijo griego que indica el número de átomos de carbono, seguido por el sufijo ano. Por ejemplo, para $n=5$ y 6, los prefijos son penta- y hexa-, por lo que los alcanos correspondientes se denominan pentano y hexano. A continuación se da una lista de los nombres de los alcanos lineales:

1 metano	2 etano	3 propano	4 butano
5 pentano	6 hexano	7 heptano	8 octano
9 nonano	10 decano	11 undecano	12 dodecano
13 tridecano	14 tetradecano	15 pentadecano	16 hexadecano
17 heptadecano	18 octadecano	19 nonadecano	20 eicosano

El número de isómeros de los alcanos aumenta notablemente cuando crece el número de átomos de carbono, como se ve en la tabla siguiente:

n	Número de isómeros
4	2
5	3
6	5
8	18
9	35
10	75
20	366319

A fin de nombrar los alcanos ramificados se han adoptado las siguientes reglas:

1. Se busca la cadena de átomos de carbono más larga cuyo nombre será el principal (hidrocarburo base).

2. Se numeran todos los átomos de carbono de esa cadena desde un extremo al otro comenzando por el extremo más cercano a un sustituyente.

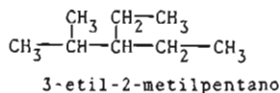
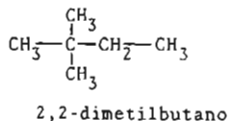
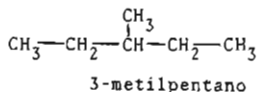
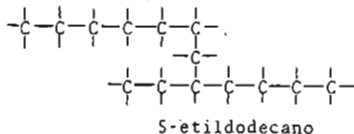
3. La posición de cada sustituyente se indica mediante el número del átomo al que va unido. Se emplea un guión para separar el número del nombre del sustituyente.

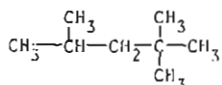
4. Si hay dos o más grupos idénticos, hay que indicar el número de los carbonos a los unidos, incluso repitiendo el mismo número si hubiesen dos grupos en el mismo carbono; todos estos números se separan mediante comas. El número de grupos idénticos se indica mediante los prefijos di, tri, tetra, etc.

5. Los grupos sustituyentes se nombran por orden alfabético (etilo antes que metilo, etc.) y sus nombres preceden al del hidrocarburo base.

6. El último grupo alquilo nombrado va yuxtapuesto al nombre del hidrocarburo base.

Aparte de sus nombres sistemáticos muchos compuestos tienen nombres comunes. En los ejemplos a continuación se dan los nombres comunes entre parentesis:

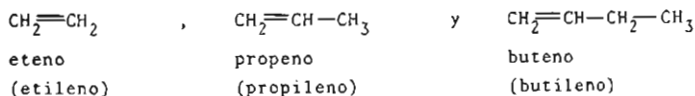




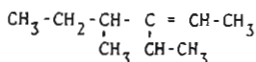
2,2,4-trimetilpentano (isooctano)

Alquenos

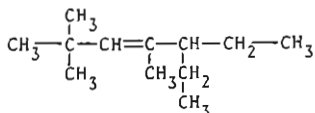
Los alquenos contienen átomos de carbono unidos entre sí por enlaces dobles. Los nombres sistemáticos de los alquenos se obtienen cambiando el sufijo ano de los alcanos por el sufijo eno. Las reglas para denominar los alcanos se aplican también a los alquenos, siempre que se elija la cadena principal como la cadena más larga que contiene el enlace doble. Dicha cadena se numera comenzando por el lado más cercano al doble enlace y se le asigna el número más bajo posible. Se advierte que la cadena principal no corresponde forzosamente a la cadena continua más larga de átomos de carbono. La fórmula general de los alquenos es: C_nH_{2n} , con $n=2,3, \dots$. Los alquenos más simples son:



Los nombres de los alquenos más ramificados se forman de modo semejante al de los alcanos, esto es, la cadena se numera partiendo por el extremo más cercano al doble enlace. A los sustituyentes se debe dar los números más pequeños posibles.



3-etilo-4-metilo-2-hexeno



5-etil-2,2,4-trimetil-3-hepteno

Debido a las restricciones de rotación de los carbonos unidos entre sí por un enlace doble (ver siguiente inciso), se presenta aquí un nuevo tipo de isomería: isomería geométrica. Los isómeros geométricos tienen todos los átomos ligados a los mismos grupos, pero no tienen la misma configuración en el espacio. Consideremos el 2-buteno, que por falta de rotación alrededor del enlace doble tiene sus cuatro átomos de carbono en el mismo plano. Por consiguiente, hay dos posibilidades:



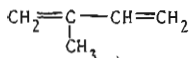
Los adjetivos *cis* y *trans* se usan para diferenciar los isómeros geométricos. *Cis* designa al isómero que posee grupos o átomos iguales del mismo lado del enlace alquénico. *Trans* designa el isómero que tiene grupos o átomos iguales en lados opuestos. Luego entonces, los nombres de los compuestos anteriores serán:

cis-2-buteno

y

trans-2-buteno

Los hidrocarburos que contienen dos enlaces dobles entre átomos de carbono se denominan alcadienos. Se incluye una "a" en la terminación para facilitar la pronunciación. La cadena principal se numera de modo que los números más bajos posibles correspondan a los carbonos unidos por los enlaces dobles. Los alcadienos ramificados se nombran según las mismas reglas de los alcanos, por ejemplo:



2-metil-1,3-butadieno

cuyo nombre común es isopreno y es la estructura fundamental en el hule natural.

Alquinos

Los alquinos son hidrocarburos que contienen uno o varios enlaces triples entre átomos de carbono. Se denominan de modo similar a los alquenos, usando la terminación ino en lugar de eno. La cadena

principal es siempre la más larga que al mismo tiempo contiene los enlaces triples. La fórmula general es C_nH_{2n-2} , con $n = 2, 3, \dots$. Los alquinos más simples son:



etino

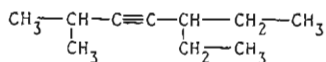
(acetileno)

y



propino

Los alquinos ramificados se denominan como en el caso de los alquenos. Así por ejemplo:



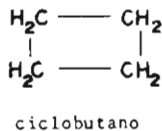
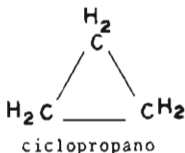
5-etilo-2-metilo-3-heptino

Hidrocarburos cíclicos

En los hidrocarburos que se han discutido hasta ahora, el esqueleto de carbono ha sido una cadena lineal o bien una cadena ramificada. Existen también hidrocarburos que contienen uno o varios anillos de átomos de carbono. Aquí examinaremos los cicloalcanos (cicloparafinas o naftenos), los cicloalquenos (cicloolefinas) y los arenos (aromáticos).

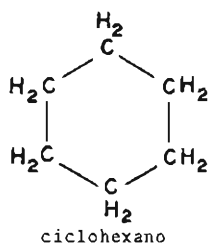
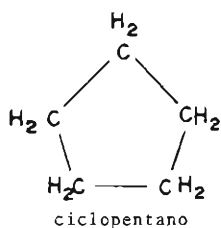
Cicloalcanos (naftenos)

Los dos cicloalcanos más sencillos son:

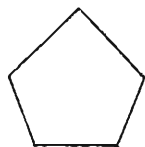


Son difíciles de producir y se transforman rápidamente puesto que los ángulos de valencia se devían mucho del ángulo normal de valencia de 109° en los alcanos (ver el siguiente inciso).

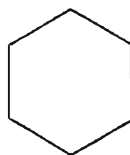
Los cicloalcanos más importantes son:



Estos compuestos también se representan por los símbolos:



ciclopentano

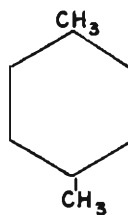
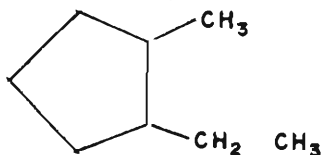


ciclohexano

Todas las posiciones en un anillo cicloalcano son equivalentes y no necesitan números para señalar la posición de un solo grupo sustituyente. Si hay dos o más grupos sustituyentes se usan números para indicar la posición de los grupos. A uno de ellos se le asigna siempre la posición uno y se deben utilizar los números más pequeños para los demás. Por ejemplo:

1,4-dimetilciclohexano

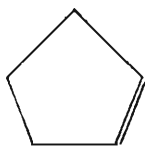
1-etil-2-metilciclopentano



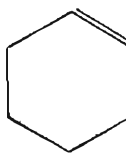
La fórmula general de los cicloalcanos es C_nH_{2n} , por lo cual se ve que son isómeros con los alquenos. Sin embargo, sus propiedades químicas (salvo las del ciclopropano y ciclobutano) son semejantes a las de los alcanos.

Cicloalquenos

También se conocen hidrocarburos cíclicos con un enlace doble en el anillo. Por ejemplo:

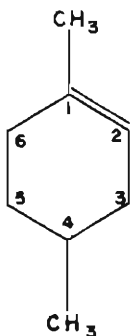


ciclopenteno



ciclohexeno

que tienen propiedades químicas similares a las de los alquenos. Al nombrar los cicloalquenos sustituidos se debe numerar las posiciones del anillo, de modo que los átomos del enlace doble tengan los números 1 y 2. Además, se debe procurar que los números de los sustituyentes sean los más bajos posibles. Así, por ejemplo:

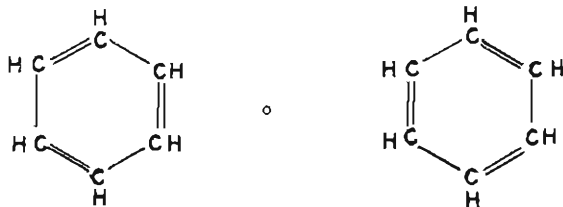


1,4-dimetilciclohexeno

Arenos (hidrocarburos aromáticos)

Existen hidrocarburos cíclicos de una naturaleza muy diferente de

las correspondientes a los cicloalcanos y los cicloalquenos. El compuesto más simple es el benceno, que se representa por las siguientes estructuras (de resonancia):

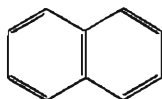


Los enlaces dobles no son del tipo que se encuentra en los alquenos. En realidad, todos los enlaces carbono-carbono son equivalentes. En el inciso siguiente se explican los detalles de esta estructura singular. Normalmente, se representa al benceno por medio de la estructura simplificada,

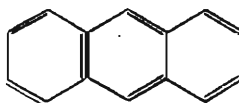


donde se sobreentiende que hay átomos de carbono en los vértices y que cada átomo de carbono está unido a uno de hidrógeno. Cuando se quita un átomo de hidrógeno del benceno, se obtiene el radical C_6H_5 que se denomina fenil.

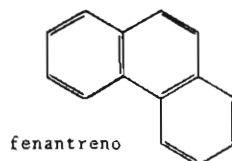
Otros arenos son:



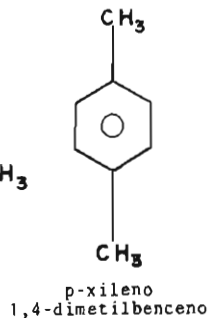
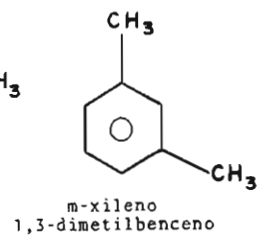
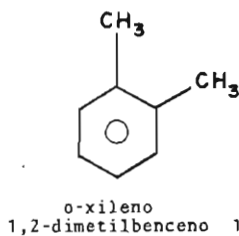
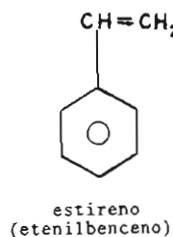
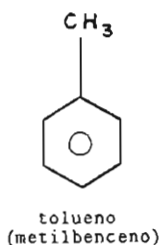
naftaleno



antraceno



También se conoce una gran variedad de compuestos derivados del benceno por sustitución de uno o varios átomos de hidrógeno con radicales alifáticos. Los más importantes son:



Se observa que los nombres comunes tienen preferencia sobre los sistemáticos (indicados entre paréntesis). Podemos ver que hay

tres isómeros del dimetilbenceno. Este tipo de isomería suele lla
marse isomería de posición.

5.2. HIBRIDACIONES Y ORBITALES MOLECULARES DESLOCALIZADOS(T)

1. Objetivos

1. Describir estado de valencia;
2. Describir y representar gráficamente la formación de los orbitales híbridos: sp , sp^2 y sp^3
3. Describir la formación de enlaces dobles y triples;
4. Emplear el concepto de orbital deslocalizado para explicar la estructura del benceno y de otros compuestos aromáticos.

2. Referencias

1. Longo F.
Química general.
Mc Graw-Hill, México, 1975.
2. Linströmberg, W.W.
Curso Breve en Química orgánica.
Ed. Reverté, Barcelona, 1977

3. Material de estudio

Teoría de enlace de valencia

El enlace de moléculas poliatómicas se puede tratar con el concepto de enlaces localizados entre átomos vecinos. El concepto de orbital molecular es correcto pero más complicado. Por lo general, la deslocalización es pequeña, es decir: la idea de enlaces localizados entre pares de átomos es una buena aproximación. En BeH_2 , por ejemplo, es válido suponer que haya un par de electrones localizados entre cada par de átomos. ¿Pero cómo se explica que BeH_2 es lineal en base a los orbitales que tenemos a nuestra disposición? Para contestar a esta pregunta introducimos los conceptos de estado de valencia y de hibridación.

Estado de Valencia

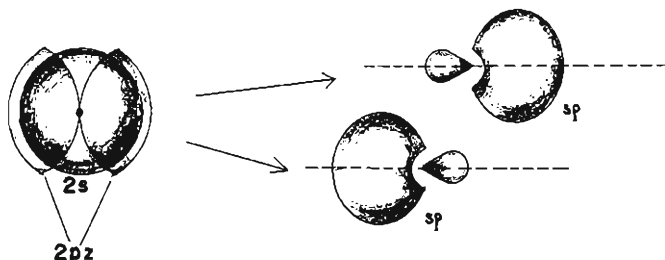
El átomo de berilio tiene la configuración electrónica $1s^2 2s^2$, es decir, contiene dos electrones apareados en su capa de valencia. Para poder formar dos enlaces, es necesario que se excite a un estado con los dos electrones de valencia en diferentes orbitales. Sólo así los electrones pueden participar de enlaces con átomos vecinos. Este estado se llama estado de valencia. En el caso par-

ticular de BeH_2 , el estado de valencia de menor energía se alcanza cuando uno de los electrones en el orbital $2s$ pasa al orbital $2p$. Éste requiere una energía de 323 kJ/mol .

Hibridación

La introducción del concepto de estado de valencia explica cómo Be puede formar dos enlaces, pero no cuál será la geometría de la molécula formada. Para explicar la forma lineal del BeH_2 se proponen orbitales híbridos de s y p , permitiendo un traslape mayor de los orbitales cuando se establecen los enlaces.

Al combinarse un orbital s con un orbital p , resultan dos orbitales híbridos sp que tienen la forma:



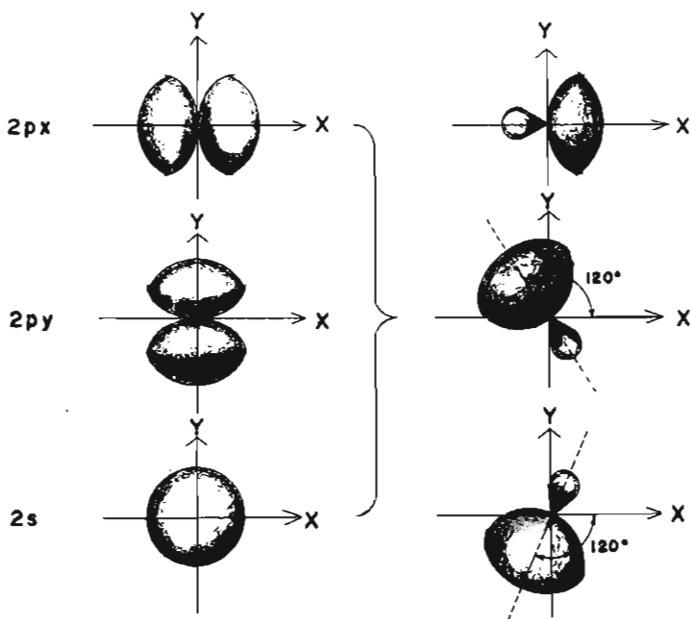
Los orbitales híbridos están fuertemente concentrados en una sola dirección, lo cual explica la forma de la molécula. Debido a que intervienen un orbital s y un orbital p , los orbitales híbridos se denominan orbitales sp . Cuando éstos se sobreponen entre sí, con un orbital s o con un orbital p , el enlace resultante será del tipo σ . Podemos representarlos gráficamente en la forma:



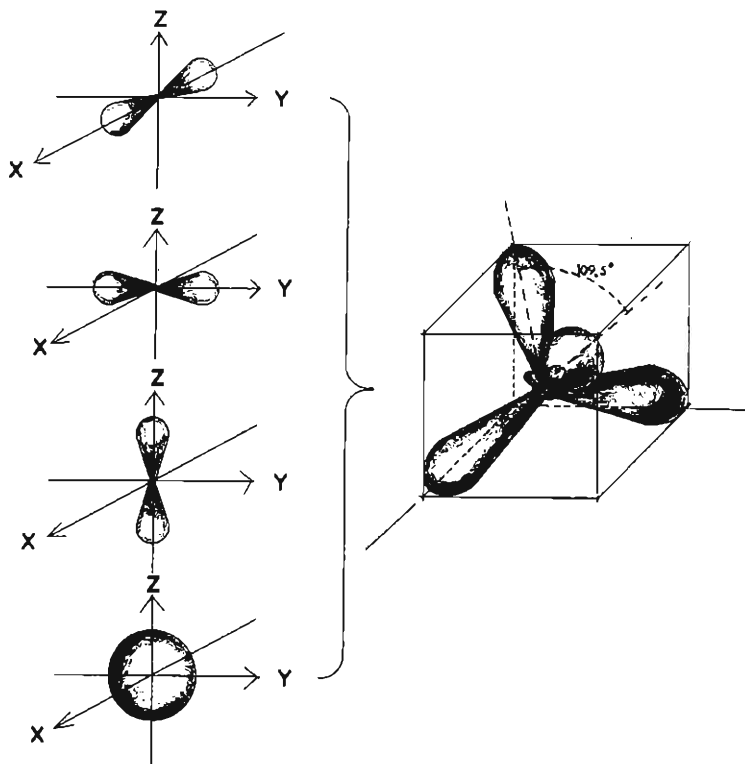
Existen otras maneras de combinar orbitales s y p para formar orbitales híbridos.

En el compuesto BH_3 (esta molécula no es estable como tal sino que se encuentra dimerizada: B_2H_6 ; por razones de simplicidad la tratamos como BH_3) se combina un orbital s con dos del tipo p. El boro tiene la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^1$. A fin de poder formar tres enlaces, el boro se debe excitar a la configuración $2s^1 2p_x^1 2p_y^1$ con tres electrones desapareados.

La elección de los orbitales p_x y p_y es arbitraria. Cualquier par de los orbitales p_x , p_y y p_z sirven igual de bien. La hibridación de un orbital s con dos del tipo p nos da tres orbitales híbridos equivalentes que se denominan sp^2 . Se encuentran en el plano x-y



y están dirigidas hacia direcciones que forman 120° entre sí. La molécula BH_3 es, por lo tanto, triangular plano con 120° entre dos enlaces. A continuación se indica la formación de los orbitales híbridos a partir de los orbitales s y p.



El último tipo de hibridación de un orbital s con orbitales p se encuentra en la molécula de metano: CH_4 . El carbono tiene la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$. Este estado no tiene el núme-

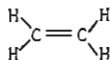
ro suficiente de electrones desapareados como para formar cuatro enlaces. Por consiguiente, es necesario que el carbono primero se excite al estado de valencia $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Luego, los cuatro orbitales en la capa de valencia se combinan para formar cuatro orbitales equivalentes llamados sp^3 . Estos se dirigen hacia los vértices de un tetraedro, siendo el ángulo entre dos de ellos 109.5° . La molécula CH_4 es entonces tetraédrica.

De entre los no-metales son principalmente los elementos del segundo período los que forman orbitales híbridos con direcciones bien definidas. Conforme se desciende en un mismo grupo, la tendencia a formar orbitales híbridos con direcciones bien definidas de crece. Además de su tendencia a formar cuatro enlaces, el carbono tiene dos características adicionales:

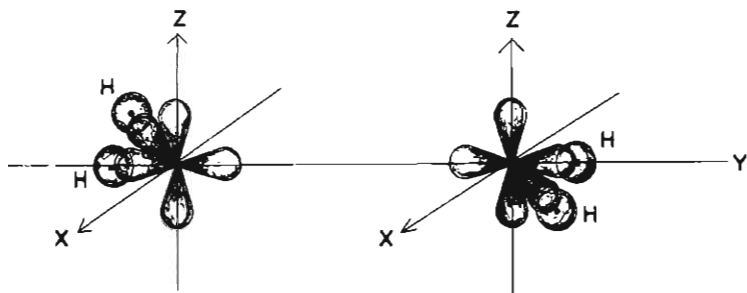
1. Establece fácilmente enlaces consigo mismo, lo cual es la base de la existencia de los numerosos compuestos orgánicos que abarcan desde cadenas cortas y anillos, hasta cadenas con cientos de miles de átomos como ocurre en los polímeros (fibras textiles, cauchos sintéticos y plásticos). Esta facilidad para formar cadenas es compartida por pocos elementos, siendo el azufre, además del carbono, el ejemplo más notable.
2. Forma enlaces múltiples con otros átomos (sobre todo N y O) y, en particular, consigo mismo. Estos enlaces múltiples consisten de un enlace σ y uno o dos enlaces π , formados por el traslape de dos orbitales p paralelos. Los enlaces π así formados se denominan $p\pi - p\pi$ para subrayar que son el resultado de una combinación de orbitales p. La tendencia a formar enlaces múltiples $p\pi - p\pi$ también se manifiesta en el oxígeno ($:C \equiv O:$, $C=O$, $O=O$) y el nitrógeno ($:N \equiv N:$, $-C \equiv N:$, $-N \equiv C:$, $-N=N-$, $N=O$ y $C \equiv N-$). Existen otros elementos que forman enlaces dobles como Si, P y S, en los compuestos $N(SiH_3)_3$, $(H_3C)_3P=O$ y SO_4^{2-} , respectivamente, pero aquí los enlaces dobles son del tipo $d\pi - p\pi$, es decir, formados por un orbital d (de Si, P o S) y un orbital p. Debido a su importancia examinaremos con más detalle los enlaces doble y triple formados por orbitales p.

Doble enlace

Consideremos la molécula plana de eteno



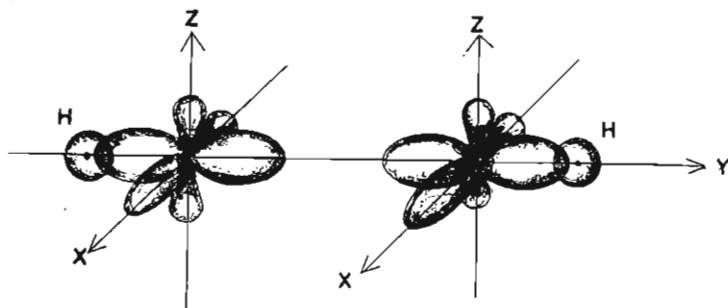
El ángulo entre dos enlaces vecinos es de 120° . Esto sugiere que la hibridación del carbono es sp^2 . Ahora bien, el carbono tiene en total cuatro orbitales en su capa de valencia. Al formar tres orbitales híbridos sp^2 queda un orbital p que está perpendicular a los orbitales sp^2 .



Dos orbitales sp^2 de átomos diferentes se traslapan formando un enlace σ , en tanto que los orbitales p paralelos se traslapan dando lugar a un enlace π , tal como se muestra en la figura anterior. Los enlaces entre el hidrógeno y el carbono son todos del tipo σ . Debido a la falta de simetría de los orbitales p_z alrededor del eje C-C, el enlace es asimétrico y no hay rotación libre alrededor del doble enlace. Esta falta de rotación libre es el origen de la isomería cis-trans mencionada anteriormente.

Triple enlace

Se presenta en la molécula $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, la cual corresponde al etino y es una molécula lineal. Aquí la hibridación es sp . Aparte de dos orbitales híbridos sp , cada átomo de carbono tiene dos orbitales p perpendiculares entre sí, y perpendiculares a los orbitales híbridos.



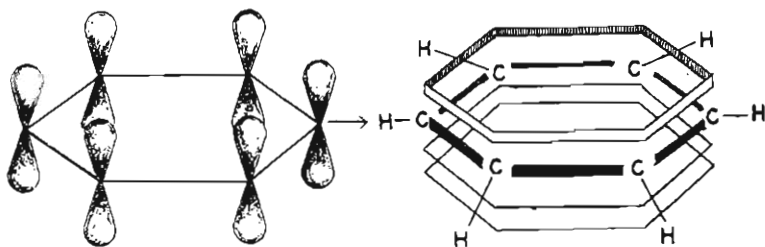
Dos orbitales sp^3 de átomos diferentes se traslapan formando un enlace σ . Los orbitales p_x paralelos se traslapan formando un enlace π . Lo mismo ocurre con los orbitales p_z paralelos. El triple enlace consiste, por tanto, de un enlace σ y dos enlaces π .

Orbitales moleculares que abarcan más de dos átomos

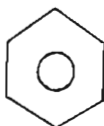
En algunos compuestos existe un traslape de orbitales entre más de dos átomos. Esto da lugar a una deslocalización de los electrones en la molécula. Los casos más importantes son los compuestos aromáticos homonucleares, es decir, compuestos con un anillo de benceno, y algunos iones inorgánicos y orgánicos. Como ejemplo trataremos el benceno.

Benceno, C_6H_6

Experimentalmente se encuentra que la molécula de benceno es un anillo plano con los átomos de carbono situados en los vértices de un hexágono, ya que el ángulo entre dos enlaces C-C es igual a 120° . Esto sugiere que la hibridación del carbono es sp^2 . Los tres orbitales híbridos proporcionan un enlace σ al hidrogeno y dos enlaces σ a los átomos vecinos de carbono, quedando en cada átomo un orbital p (con un solo electrón) perpendicular a la estructura plana. Estos seis orbitales p paralelos forman todos un solo orbital molecular (representado por un anillo abajo del plano molecular y otro igual por encima del mismo) con seis electrones.



A causa de este orbital molecular el benceno se representa por la siguiente fórmula:



en donde el anillo simboliza el orbital molecular. En la fórmula se sobreentiende que en cada vértice del hexágono hay un átomo de carbono ligado a un átomo de hidrógeno.

4. Problemas y preguntas

1. Dibujar los orbitales híbridos sp , sp^2 y sp^3 e indicar los ángulos entre los orbitales.
2. ¿Cuántos y cuáles orbitales de un átomo de carbono no son híbridos?, ¿cuándo el átomo de carbono establece un doble enlace o un triple enlace con otro átomo?
3. ¿De qué tipo (σ o π) son los enlaces en un enlace sencillo, un doble enlace o un triple enlace?
4. Señalar cuál es la hibridación de los átomos de carbono en los siguientes compuestos: CCl_2H_2 , $F_2C=CF_2$ y $H-C\equiv C-CH_3$.

5.3 REACCIONES TÍPICAS (T)

1. Objetivo

1. Escribir y balancear las reacciones típicas de los alcanos, alquenos, alquinos y del benceno, de acuerdo al tipo y arreglo de sus enlaces (reacciones de sustitución y de adición).

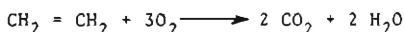
2. Referencias

1. Linstromberg, W.W.
Curso Breve de Química Orgánica.
Ed. Reverté, Barcelona, 1977.

3. Material de Estudio

Todos los hidrocarburos pueden arder. Los procesos de combustión dan $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ si hay aire suficiente y $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ en deficiencia de aire. A mayor relación C/H, mayor es la posibilidad de una combustión incompleta, lo cual conduce a la formación de CO (monóxido de carbono), o bien C (hollín). Por ejemplo, los alcanos arden con una llama azul, mientras que los alquenos con llama un poco amarilla, lo cual refleja la presencia del hollín. Los alquinos y los arenos arden con una llama luminosa con formación de gran cantidad de hollín.

Algunas reacciones típicas de combustión son:

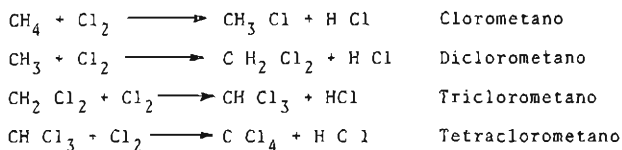


A continuación se discuten las reacciones típicas de cada grupo de compuestos.

Alcanos

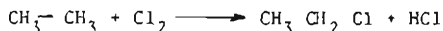
Los alcanos se caracterizan por ser poco reactivos en general. Sus reacciones típicas son de sustitución, es decir, un átomo de hidrógeno es reemplazado por algún otro átomo o grupo atómico. Existen solamente unos pocos reactivos capaces de efectuar la sustitución de un átomo de hidrógeno en un alcano. De ellos los más

importantes son los halógenos. Por ejemplo, la cloración del metano da lugar a las siguientes reacciones.



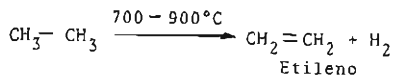
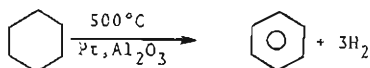
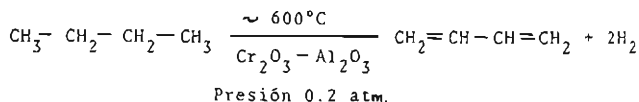
El cloro no reacciona con los alcanos a temperatura ambiente y en ausencia de luz. En cambio, a temperatura elevada (400°C) o en presencia de luz visible o ultravioleta, los átomos de hidrógeno se sustituyen por uno o más átomos de cloro. Con el metano, normalmente, se obtiene una mezcla de los cuatro clorometanos. El cloruro de metilo se usa principalmente para la producción de resinas de silicona y para la elaboración de tetrametil de plomo $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ que se emplea como aditivo en la gasolina por su efecto antidetonante. El dicloruro de metileno se usa como solvente y para remover pintura. La casi totalidad de cloroformo y del tetracloruro de carbono se emplea hoy en la producción de fluoroclorometanos (refrigerantes y propelentes en bombas de aerosol) y materiales plásticos fluorados.

Con etano se puede elegir las condiciones de modo que se forme monocloroetano (cloruro de etilo) exclusivamente:

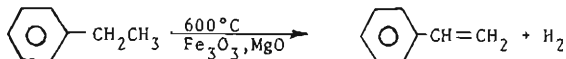


El cloruro de etilo se usa para producir tetraetilo de plomo $\text{Pb}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, un aditivo en la gasolina, el cual actúa como antidetonante. El bromo también reacciona con los alcanos cuando se cataliza la reacción con luz ultravioleta, pero lo hace mucho más lentamente que el cloro. El yodo no reacciona en absoluto y el flúor reacciona en forma explosiva.

A muy altas temperaturas, existe la posibilidad de reacciones de deshidrogenación cuyo resultado es la formación de hidrocarburos insaturados. Para aumentar las velocidades de reacción, se emplean con frecuencia catalizadores. Los ejemplos más importantes de reacciones de deshidrogenación son :

1) Craqueo al vapor del etano:2) Reformación catalítica, proceso en que se forman compuestos aromáticos.3) Elaboración de butadieno a partir de gas natural húmedo

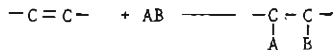
El butadieno se usa para la producción de hule sintético.

4) Elaboración del estireno

El estireno se usa para la producción de poliestireno (un material plástico) y en la fabricación de hule sintético.

Alquenos

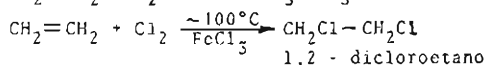
La existencia de un doble enlace en un hidrocarburo hace que estos compuestos sean muy reactivos, puesto que el enlace π se rompe fácilmente con la formación de productos de adición.



Este tipo de reacción se denomina reacción de adición.

Los compuestos más importantes que se pueden adicionar a un doble enlace son: H_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , halogenuros de hidrógeno (HCl , HBr), ácidos hipohalogenosos (HOCl , HOBr), ácido sulfúrico y agua.

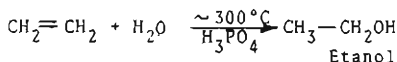
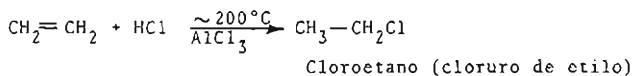
Ejemplos:



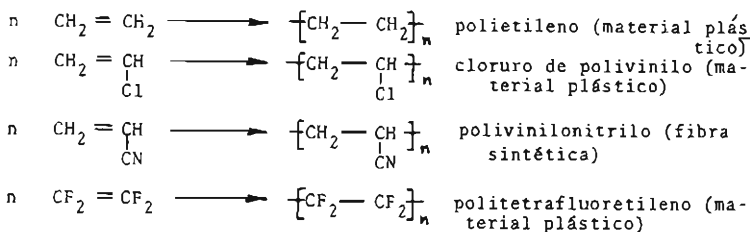
El 1,2 - dicloroetano se usa en la preparación del cloruro de vinilo $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ que al polimerizarse da un material plástico de múltiples usos.

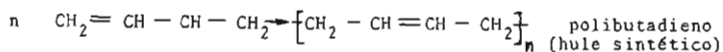
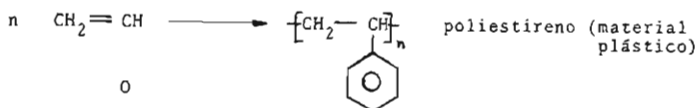


El 1,2- dibromoetano se usa con el tetraetilo de plomo en las gasolinas para impedir la formación de depósitos de plomo en los motores.



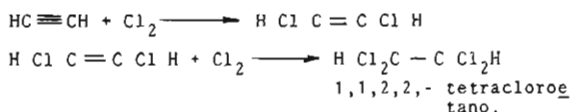
Las reacciones de polimerización son ejemplos particulares de reacciones de adición. Tienen una gran importancia para la producción de materiales plásticos, hules sintéticos y fibras textiles. En el segundo curso de química se estudia en más detalle este tipo de reacciones. Aquí sólo damos algunos ejemplos (sin indicar las condiciones precisas de reacción).



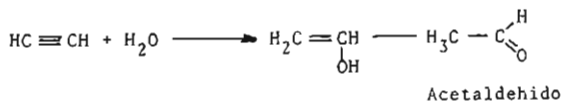
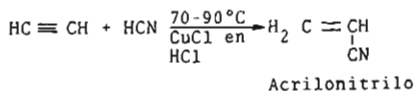
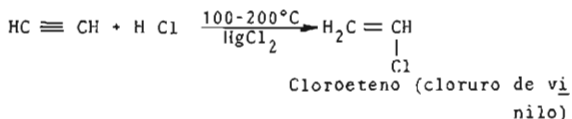


Alquinos

La existencia de un triple enlace en estas moléculas hace que sean muy reactivas puesto que los enlace π se rompen fácilmente. Como en el caso de los alquenos las reacciones típicas son reacciones de adición. Por ejemplo:



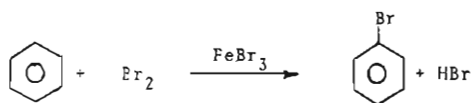
El 1,1,2,2- Tetracloroetano se usa para formar tricloroetileno $\text{ClCH}=\text{CCl}_2$ (desengrasante) y percloroetileno (solvente para lavado en seco)



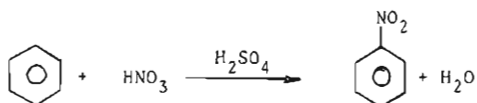
Arenos

Debido a la singular estructura del benceno, es difícil romper el orbital deslocalizado. Las reacciones de adición sólo ocurren en

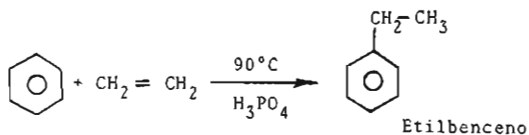
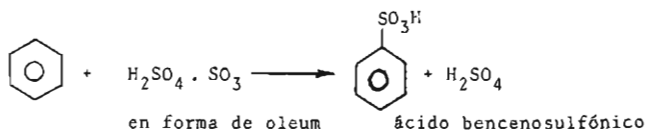
condiciones muy especiales y las reacciones típicas son otra vez reacciones de sustitución. Algunos ejemplos son:



Bromobenceno

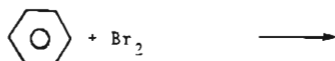
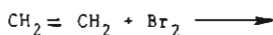
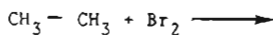


nitrobenceno



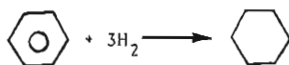
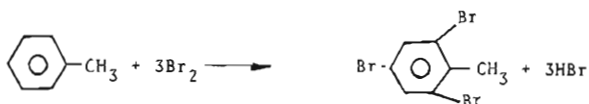
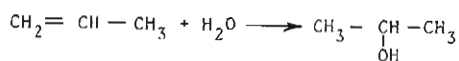
4. Problemas

1. Completar e indicar el nombre de los productos en las siguientes reacciones:



Indicar el nombre de los productos.

2. Clasificar las siguientes reacciones en reacciones de sustitución o de adición.



3. Balancear las siguientes reacciones de combustión.



5.5 GEOMETRÍA DE ALGUNAS MOLÉCULAS INORGÁNICAS (T)

1. Objetivos

1. Deducir las geometrías de las siguientes moléculas inorgánicas: BeCl_2 , BF_3 , H_2O , NH_3 , AlCl_4^- y BF_4^- conforme al tipo de hibridación que presentan.
2. Mencionar la necesidad de la intervención de los orbitales d para explicar la geometría del PCl_5 y del SF_6 .

2. Referencias

Longo, F.
Química General.
 Ed. Mc. Graw-Hill, México, 1975.

3. Material de estudio

Al introducir los conceptos de estado de valencia y de hibridación se examinaron las moléculas BeH_2 y BH_3 , que presentan hibridaciones de sp y sp^2 , respectivamente, puesto que BeH_2 es lineal y BH_3 trigonal plana. Por lo tanto, en los compuestos similares, tales como BeCl_2 y BF_3 , las hibridaciones del átomo central serán sp y sp^2 , y la geometría de estas moléculas será lineal y trigonal plana, respectivamente. Lo característico de los compuestos covalentes del berilio y del boro es que tienen, respectivamente, 2 y 3 pares de electrones en su capa de valencia. Ahora bien, las moléculas y iones que cumplen con la regla del octeto tienen en sus compuestos covalentes cuatro pares de electrones en su capa de valencia. Si, además, sólo forman enlaces sencillos, se parecerán al CH_4 en cuanto a su distribución electrónica. Cabe esperar, pues, que estas moléculas y iones tengan la hibridación sp^3 para el átomo central. Esto es precisamente lo que sucede, como lo demuestran los siguientes ejemplos:

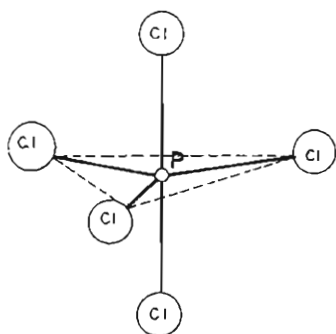
Agua, H_2O : Si la hibridación del oxígeno es sp^3 , la molécula será angular y el ángulo entre los enlaces sería 109° . El valor experimental es de 105° , lo cual concuerda razonablemente con la suposición, si se toma en cuenta que dos pares de electrones solitarios se repelen más que dos pares de electrones que forman parte de enlaces.



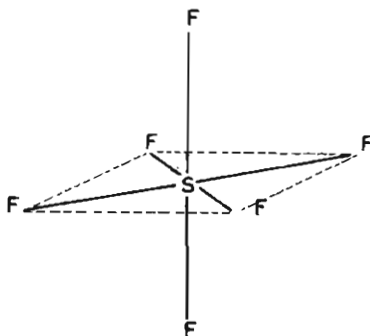
Amoníaco, NH_3 : Si la hibridación del nitrógeno es sp^3 , la molécula tendría la forma de una pirámide trigonal, siendo el ángulo entre los enlaces N-H igual a 109° . Como el valor experimental es de 107° , la hipótesis es confirmada.



La regla del octeto se cumple en los siguientes iones: BF_4^- y AlCl_4^- . Tendremos, pues, que la hibridación del B y del Al en estos compuestos es sp^3 . Los iones serán, por tanto, tetraédricos y los ángulos de valencia todos iguales a 109° . Las geometrías de las moléculas PCl_5 y SF_6 se muestran a continuación:



bipirámide triangular



octaedro

De estas geometrías vemos que la hibridación no puede ser sp , sp^2 o sp^3 . Observamos además que la regla del octeto tampoco se cumple, ya que el fósforo tiene cinco pares de electrones en su capa de valencia, mientras que el azufre tiene seis pares. Por pertenecer al tercer período, estos elementos tienen orbitales d en su capa de valencia. Es entonces necesario recurrir a hibridación entre los

orbitales s, p y d para poder explicar la forma geométrica de es tos compuestos.


4. Problemas y preguntas

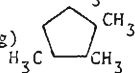
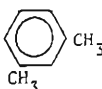
1. Describir los conceptos de estado de valencia y de hibridación.
2. ¿Cuál es la hibridación del oxígeno en F_2O ? ¿Es el ángulo de valencia igual a 102° ?
3. ¿Cuál es la hibridación del níquel en NiCl_4^{2-} ? ¿Qué geometría tiene el ión?

AUTOEVALUACIÓN

1. Indicar los nombres de los siguientes hidrocarburos:

a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, b) $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, c) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$,

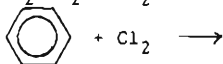
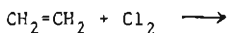
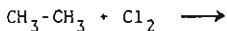
d) $\text{CH}_3\text{CHC}\equiv\text{CH}$, e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, f) - CH_3 ,

g) , y h) 

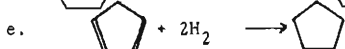
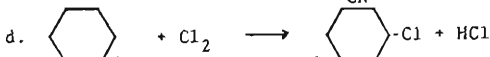
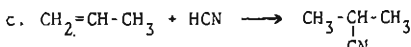
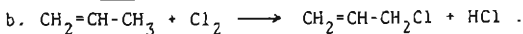
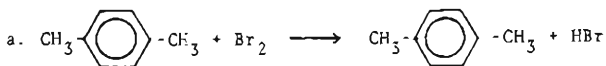
2. ¿Cuál es la hibridación del C en H_2CO , en CF_4 y en $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$?

3. Describir la formación de un enlace doble y de un enlace triple.

4. Completar e indicar los nombres de los productos en las siguientes reacciones:



5. ¿De las siguientes reacciones cuáles son de sustitución y cuáles de adición?



6. ¿Cuál es la hibridación de S en SCl_2 ? El ángulo de valencia es igual a 100° .

U N I D A D 6: ENLACE INTERMEDIO

C O N T E N I D O

6.1 ELECTRONEGATIVIDAD	(T)
6.2 REGLA DE LA ELECTRONEUTRALIDAD Y RESONANCIA	(T)
6.3 NÚMEROS DE OXIDACIÓN EN COMPUESTOS COVALENTES Y REACCIONES REDOX	(T)
6.4 REACCIONES	(T)
6.5 REACCIONES EN SOLUCIÓN I	(L)
• 6.6 REACCIONES EN SOLUCIÓN II	(L)

Participaron en la elaboración de esta unidad:

M. Espinosa

S. Holguín

J. Hvegholm.

INTRODUCCIÓN

En esta unidad se introduce el concepto de electronegatividad a fin de clasificar los diferentes tipos de enlace. Se formula la regla de electroneutralidad y se discuten algunas estructuras de resonancia. El concepto de electronegatividad se aprovecha para fijar las reglas de asignación de números de oxidación en compuestos covalentes y se discuten reacciones típicas. La electronegatividad y la resonancia se usan finalmente para discutir la fuerza de un ácido y de una base.

6.1 ELECTRONEGATIVIDAD (T)

1. Objetivos

1. Describir enlace polarizado.
2. Definir electronegatividad a partir del exceso de energía en un enlace polarizado.
3. Inferir el grado de carácter iónico o covalente en un enlace a partir de las electronegatividades de los átomos participantes.
4. Predecir el tipo de enlace entre dos átomos a partir de sus electronegatividades.
5. Indicar la variación periódica de la electronegatividad.

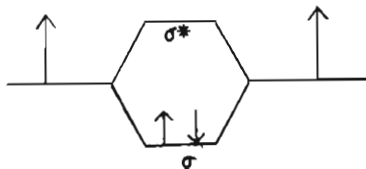
2. Referencias

Todos los objetivos se tratan en el material de estudio que se expone a continuación.

3. Material de estudio

Energía de enlace

Consideremos una molécula diatómica A_2 , cuyo diagrama de niveles de energía es el siguiente:

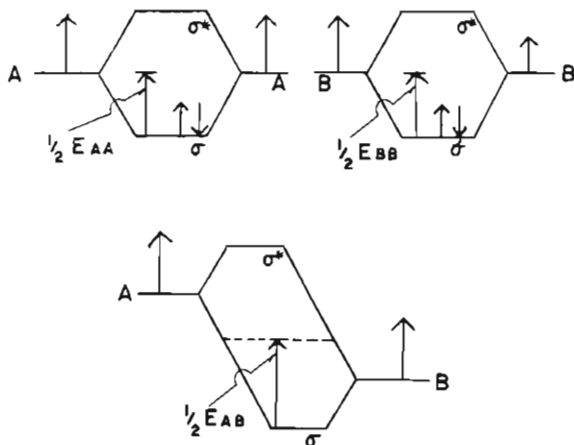


Sólo tomamos en cuenta los niveles más altos y por razones de simplicidad suponemos que el átomo sólo tiene un electrón en este nivel.

Cuando uno de los dos electrones en el orbital molecular σ se excita al nivel del orbital de antienlace σ^* , la molécula tiene una energía igual a la de dos átomos separados o sea a la de una molécula disociada. Por consiguiente, la energía de enlace E_{AA} , se define como la diferencia de energía entre σ y σ^* .

Energía en exceso de un enlace covalente polarizado

Consideremos las tres moléculas A_2 , B_2 y AB con los siguientes diagramas de niveles de energía. Por razones de simplicidad suponemos que en el nivel superior de los dos átomos hay un solo electrón, y que los orbitales moleculares de menor energía no contribuyen al enlace.



Igual que para las moléculas homonucleares, la energía de enlace de la molécula AB está dada por la diferencia de energía entre los niveles correspondientes a σ y σ^* . Es decir, la diferencia entre la línea punteada que indica el promedio de las energías de A y B, y el nivel σ equivale a $1/2E_{AB}$.

Si los átomos A y B tuvieran el mismo efecto sobre los electrones de enlace, cabría esperar que $1/2E_{AB}$ fuera simplemente el promedio de $1/2E_{AA}$ y $1/2E_{BB}$, o bien $E_{AB} = 1/2(E_{AA} + E_{BB})$. Ahora bien, si uno de los átomos (por ejemplo A) atrajera los electrones de enlace más que el otro, se esperaría que $E_{AB} > 1/2(E_{AA} + E_{BB})$. En tal caso, la diferencia $\Delta_{AB} = E_{AB} - 1/2(E_{AA} + E_{BB})$ se llama energía en exceso.

La electronegatividad de un elemento

Introducimos ahora las electronegatividades de los átomos A y B por medio de la relación: $X_A - X_B = 0.10x(\Delta_{AB})^{1/2}$.

Ejemplo: Tomemos el caso en el que uno de los átomos es el flúor. Para las moléculas HF, H_2 y F_2 se tiene experimentalmente que:

$\Delta_{HF} = 563$ kJ/mol, $E_{HH} = 436$ kJ/mol y $E_{FF} = 158$ kJ/mol. Por lo tanto:

$$\Delta_{HF} = E_{HF} - 1/2(E_{HH} + E_{FF}) = 563 - 1/2(436 + 158) = 266 \text{ kJ/mol.}$$

Así pues, $X_F - X_H = 0.10x(266)^{1/2}$ ó sea que: $X_H = 4.00 - 0.10x(266)^{1/2} = 2.3$, en donde se ha tomado $X_F = 4.00$ para el flúor.

Este valor difiere en 0.2 del valor indicado en la tabla periódica debido a que la fórmula $X_A - X_B = 0.10x(\Delta_{AB})^{1/2}$ es aproximada.*

Las electronegatividades así definidas se pueden usar para determinar el carácter iónico de un enlace covalente. La tabla periódica contiene una tabla de conversión entre la diferencia de electronegatividades y el porcentaje de carácter iónico. Sin embargo, es preciso notar que esta equivalencia sólo es una guía en cuanto al carácter del enlace. Es necesario tomar en cuenta que normalmente dos metales forman entre sí un enlace metálico, dos no-metales un enlace covalente y un no-metal con un metal un enlace iónico.

* Una fórmula más precisa está dada por: $\Delta_{AB} = 100(X_A - X_B)^2 - 6.5(X_A - X_B)^4$.

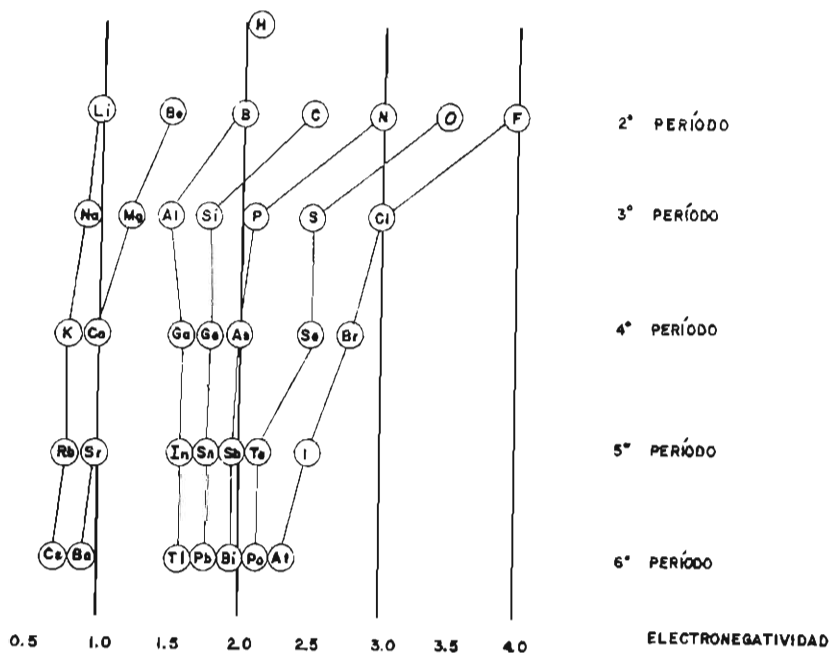
co. Este último también se puede expresar así: dos elementos de baja electronegatividad forman un enlace metálico, dos elementos de alta electronegatividad, un enlace covalente y un elemento de baja electronegatividad forma con un elemento de alta electronegatividad un enlace iónico. La electronegatividad es una medida de la atracción que ejerce un elemento por los electrones en un enlace.

Ejemplos:

- NaF: La diferencia de electronegatividades es de $4.0 - 0.9 = 3.1$, lo que corresponde al 91% de carácter iónico. El sodio es un metal, así que el enlace es definitivamente de carácter iónico.
- F₂O: La diferencia de electronegatividades es de $4.0 - 3.5 = 0.5$, lo que nos da un 6% de carácter iónico. Los dos átomos son no-metales y el enlace será de carácter covalente.
- As₂Sr₃: La diferencia de electronegatividades es de $1.9 - 1.0 = 0.9$, es decir, el 19% de carácter iónico. Los dos átomos son metales y el enlace será de carácter metálico.
- BF₃: La diferencia de electronegatividades es de $4.0 - 2.0 = 2.0$, o sea del 63% de carácter iónico. Sin embargo, como los dos átomos son no-metales, el enlace es covalente y muy polarizado.
- MgI₂: La diferencia de electronegatividades es de $2.5 - 1.2 = 1.3$, es decir, el 34% de carácter iónico. Sin embargo, el Mg es un metal y el I es un no-metal, el enlace es iónico pero con un carácter covalente.

Variación periódica de la electronegatividad

En el siguiente diagrama se indican las electronegatividades de los elementos representativos (grupos I al VII) y se observa que la electronegatividad decrece cuando se baja en un grupo y crece conforme se avanza en un período. En el grupo III hay cierta irregularidad después del Al.

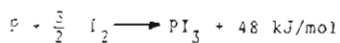


4. Problemas

1. ¿Cuál de las sustancias PI_3 o PF_3 , deberá formarse a partir de los elementos correspondientes, por medio de una reacción fuertemente exotérmica?

Solución.

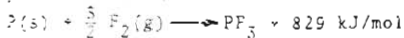
El fósforo y el yodo tienen electronegatividades que sólo difieren en 0.4. Por esto, la formación del PI_3 únicamente será un poco exotérmica. El exceso de energía del enlace $P-I$, debido a su carácter iónico parcial, será de: $100 \times (0.4)^2 \text{ kJ/mol} = 16 \text{ kJ/mol}$ por cada enlace de éste tipo. En otras palabras:



Por el contrario, la formación del PF_3 debe ser fuertemente exotérmica ya que la diferencia en las electronegatividades es grande, 1.9. Por lo tanto,

$$Q_f = 3.0 \times (100 \times (1.9)^2 - 6.5 \times (1.9)^4) = 829 \text{ kJ/mol}$$

En consecuencia:



2. Las energías de enlace del Ag_2 y del Au_2 son: 157 y 215 kJ/mol respectivamente. Los calores de formación del $AgCl(g)$ y del $AuCl(g)$ son 57 y 189 kJ/mol, respectivamente. Hallar los valores de la electronegatividad para Ag y para Au.

3. ¿Qué tipo de enlace existe en: S_8 , HF, NiS, PbO, Sc(s), H_2S y $LiAlH_4$?

6.2. REGLA DE ELECTRONEUTRALIDAD Y RESONANCIA (T)

1. Objetivos

1. Enunciar la regla de la electroneutralidad y aplicarla para escribir las estructuras de resonancia de una molécula o de un ión.

2. Referencias

Todos los objetivos se tratan en el material de estudio que se expone a continuación.

3. Material de estudio

La regla de electroneutralidad dice que las moléculas estables poseen estructuras electrónicas tales que la carga eléctrica de cada átomo está próxima a cero, es decir, entre -1 y $+1$.

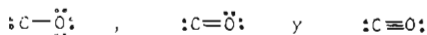
La justificación de esta regla viene de un examen de los valores de las energías de ionización y de las afinidades electrónicas de los átomos. La afinidad electrónica de los átomos no-metálicos son del orden de 350 kJ/mol para el primer electrón añadido que convierte al átomo F en el anión F^- o el átomo O en el anión O^- . Sin embargo, en general, la afinidad electrónica para incorporar un segundo electrón que convierte el anión O^- en el O^{2-} no es significativa, incluso si con ello se completa un octeto. La repulsión de las dos cargas negativas hace disminuir la atracción hacia el segundo electrón, hasta casi igualarla a cero.

Análogamente, los valores de la energía de la primera ionización de los átomos metálicos varían de cero a 800 kJ/mol en tanto que los de la segunda ionización alcanzan los 1500 kJ/mol o más. Es poco probable, pues, que un átomo que forma parte de una molécula estable posea una doble carga, sea ésta positiva o negativa. La regla de electroneutralidad se usa para describir el fenómeno de resonancia.

A veces es difícil asignar a una molécula o a un ión una estructura electrónica sencilla y única. Es necesario asignar a la molécula o al ión varias estructuras electrónicas, siendo la molécula la real representada por un especie de promedio de estas estructuras.

Consideremos algunos ejemplos:

CO.- Podemos escribir tres estructuras.



Cuando se encuentran en estado neutro los átomos del carbono y oxígeno tienen cuatro y seis electrones de valencia, respectivamente. En el caso,



el carbono tiene a su alrededor tres electrones y por tanto una carga positiva, mientras que el oxígeno tiene siete electrones y por tanto una carga negativa; es decir, la estructura se puede escribir como:

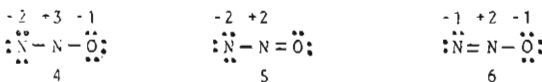
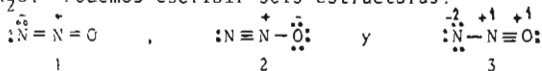


En la siguiente estructura, tanto el carbono como el oxígeno son neutros. Finalmente, en $\text{:}\text{C}\equiv\text{O}\text{:}$ el carbono tiene una carga negativa y el oxígeno una carga positiva, es decir:

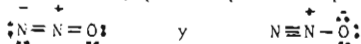


De acuerdo a la regla de electroneutralidad, todas estas estructuras son posibles.

N₂O.- Podemos escribir seis estructuras.



Vemos que las estructuras 3, 4, 5 y 6 violan la regla de electroneutralidad, por lo que sólo quedan las dos primeras, esto es:

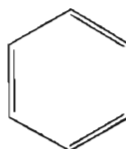
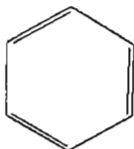


Para finalizar estos ejemplos, consideremos el caso del CO_3^{2-} y escribamos las estructuras que son posibles.



Todas estas estructuras concuerdan con la regla de electroneutralidad e indican que el orden de unión de cada enlace C—O es de $\frac{1}{3}$.

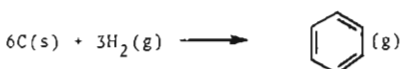
No todas las estructuras de resonancia implican enlaces polarizados. Un ejemplo es el benceno, al que ya se asignaron dos estructuras:



Examinemos la estabilidad del benceno desde el punto de vista energético.

Consideremos primero el calor de formación estándar, el cual tiene el siguiente valor experimental: $Q_f = 83 \text{ kJ/mol}$.

Usando una de las estructuras de resonancia, podemos estimar el calor de formación mediante las energías de enlace. La reacción por considerar es la siguiente:



Cuando se rompen 3 enlaces H-H se absorbe

$$3 \times 436 = 1308 \text{ kJ}$$

Cuando se evaporan 6 C, se absorbe

$$6 \times 715 = 4290 \text{ kJ}$$

$$\text{Total} = 5598 \text{ kJ}$$

Cuando se forman 3 enlaces C-C, se produce

$$3 \times 344 = 1032 \text{ kJ}$$

Cuando se forman 3 enlaces C=C, se produce

$$3 \times 616 = 1848 \text{ kJ}$$

Cuando se forman 6 enlaces C-H, se produce

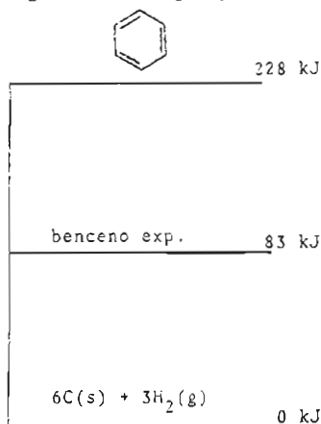
$$6 \times 415 = 2490 \text{ kJ}$$

$$\text{Total} = 5370 \text{ kJ}$$

Por lo tanto, el calor de formación es de $5598 - 5370 = 228$ kJ. Comparando este valor con el experimental, vemos que el benceno es 145 kJ más estable de lo esperado si la estructura fuera:

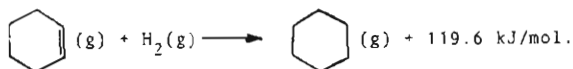


En un diagrama de energía podemos escribir:



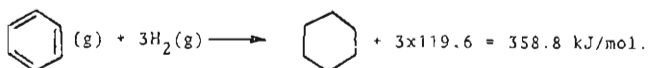
Como segundo ejemplo consideremos los procesos de hidrogenación del ciclohexeno y del benceno.

El calor liberado cuando se adiciona una molécula de hidrógeno al doble enlace del ciclohexeno es de 119.6 kJ/mol



Si la molécula de benceno tuviese la estructura:

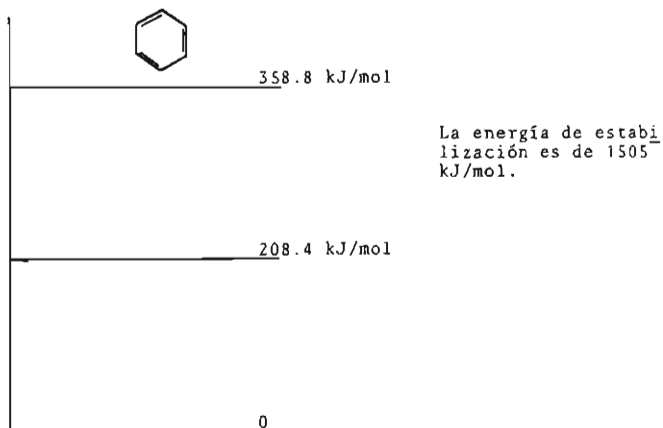
debería esperarse que el calor de hidrogenación de sus tres enlaces dobles fuese aproximadamente el triple del calor de hidrogenación del único enlace del ciclohexeno. Es decir:



El valor experimental es, sin embargo, 208.4 kJ/mol, lo cual nos indica otra vez que el benceno es unos 150 kJ más estable de lo esperado si la estructura fuese:

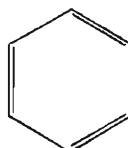


En el diagrama de energía podemos escribir:

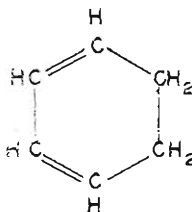


Este exceso de energía estabilizadora de 150 kJ/mol se denomina energía de resonancia del benceno. Se atribuye al hecho de que la molécula no puede representarse satisfactoriamente por una so

la estructura, sino que lógicamente debe expresarse como un híbrido de dos:



La energía de resonancia del benceno hace que éste sea mucho menos activo químicamente que los alquenos u otras sustancias no saturadas. Así por ejemplo, la adición de una molécula de hidrógeno a la de benceno para formar el ciclohexadieno,



no es una reacción exotérmica sino endotérmica.

Problemas

1. ¿Qué estructura deberá asignarse a la molécula de ácido cianhídrico, la HCN o la HNC.

Solución.

La estructura electrónica $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}:$ hace que los átomos sean casi neutros. El carácter iónico parcial de los enlaces (4% para $\text{H}-\text{C}$ y 7% para cada $\text{C}-\text{N}$) indica cargas de 0.04 para el H, +0.17 para el C y -0.21 para el N, todas las cuales son pequeñas y compatibles con el principio de electroneutralidad. En el HNC, la estructura $\text{H}-\text{N}\equiv\text{C}:$ asigna cuatro electrones de valencia al N y cinco al C, que corresponden, por tanto, a N^+ y C^- .

El carácter iónico parcial de los enlaces nos lleva a calcular las cargas +0.04 para el H, +0.75 para el N y -0.79 para el C.

Estas cargas de N y C son mucho mayores que las correspondientes a la estructura $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ e indican inestabilidad.

2. El cianuro y el isocianuro de metilo tienen igual composición y sus calores de formación son, de -88 y -150 kJ/mol, respectivamente.

¿Cuál de los dos compuestos es $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}:$?

Solución.

El cianuro de metilo es más estable que el isocianuro en un valor de 62 kJ/mol. Las estructuras $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}:$ y $\text{H}_3\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}:$ contienen igual número de enlaces, pero la primera, dado que determina cargas eléctricas más pequeñas sobre los átomos que la segunda, es la más estable de las dos. De aquí que al cianuro de metilo deba asignársele la estructura $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}:$ y al isocianuro la

$\text{H}_3\text{C}-\text{N}\equiv\text{C}:$.

3. Asignar estructuras de resonancia en las que cada átomo muestre capa externa de gas noble, a los siguientes iones y moléculas: NO_3^- (ión nitrato), NO_2^+ (ión nitronio), H_3BO_3 (ácido bórico), O_3 (ozono) y N_3CNO_2 (nitrometano).

6.3. NÚMEROS DE OXIDACIÓN EN COMPUESTOS COVALENTES Y REACCIONES REDOX

1. Objetivos

1. Enunciar y aplicar las reglas para determinar los números de oxidación de un átomo en un compuesto dado;
2. Enunciar y aplicar las reglas para el balanceo de reacciones en soluciones acuosas.

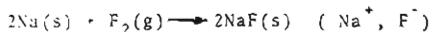
2. Referencias

Los temas enunciados en los objetivos se tratarán en el material de estudio. Información suplementaria se puede obtener en:

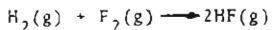
1. Ander P. Sonnessa A.J.
Principios de Química.
Ed. Limusa, México.
2. Masterton N.J. y Slowinsky E.J.
Química General Superior.
Ed. Interamericana, México, 1974.

3. Material de estudio

El número de oxidación de un elemento en un compuesto es la carga que parece tener dicho elemento. El concepto de número de oxidación está íntimamente ligado con el intercambio de electrones entre átomos en una reacción química, como lo demuestran los siguientes ejemplos:



la cual representa la transferencia de un electrón del Na al F, formando así un ión Na^+ y uno F^- .

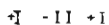


En esta reacción el electrón de valencia del hidrógeno es compartido con el flúor pero está fuertemente desplazado hacia este último debido a su gran electronegatividad. En cuanto a la contabilidad de electrones, parece razonable asignar los dos electrones

compartidos al átomo de flúor. De esa manera hemos dado una carga -1 al flúor y +1 al átomo de hidrógeno. Decimos que el flúor tiene el número de oxidación de -1 y el hidrógeno el número de oxidación de +1. La reacción considerada representa el cambio de número de oxidación de 0 a +1 para el hidrógeno, y de 0 a -1 para el flúor, aunque en este caso no hay una transferencia completa de electrones del hidrógeno al flúor. Esta reacción la llamamos redox, y es una generalización de una reacción con transferencia real de electrones de un elemento a otro.

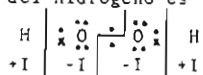
En general podríamos definir ahora el número de oxidación de un elemento en un compuesto como la carga que tendría dicho elemento si los electrones compartidos se asignaran al elemento más electronegativo.

En el agua se asignan los electrones compartidos al átomo de oxígeno por ser este el más electronegativo.



De aquí resulta que el número de oxidación del oxígeno es -II y el del hidrógeno +I.

En el enlace covalente no-polar los electrones de enlace se dividen de manera uniforme entre los dos átomos. Por ejemplo, en el H_2O_2 el número de oxidación del oxígeno es -I, mientras que el del hidrógeno es +I, como se ve de la estructura electrónica:



Se debe advertir que el número de oxidación de un átomo en un compuesto covalente es sólo un concepto artificial. A diferencia de la carga de un ión, el número de oxidación de un elemento no puede determinarse experimentalmente. El átomo de hidrógeno en HF o en H_2O no lleva una carga positiva completa. Su número de oxidación representa una especie de "seudo carga".

El número de oxidación de un elemento en un compuesto puede determinarse de forma sencilla a partir del siguiente conjunto de reglas:

1. El número de oxidación de un átomo en un elemento es cero. Por

ejemplo, en Cl_2 y P_4 el número de oxidación de cada átomo es cero:

2. El número de oxidación de un átomo en un compuesto iónico es igual a la carga sobre el átomo (con su signo). En el compuesto NaCl , el sodio tiene número de oxidación $+1$ y el cloro tiene número de oxidación -1 ;
3. El número de oxidación de un átomo en un compuesto covalente es igual a la carga que tendría dicho átomo si el compuesto tuviera realmente la formulación iónica más probable.

Para ilustrar el uso de la regla 3 se puede recurrir a la tabla siguiente:

Compuesto	Elemento más electronegativo	Formulación iónica	Números de oxidación
BCl_3	Cl	B^{3+} , 3Cl^{-}	B(III), Cl(-I)
SO_2	O	S^{4+} , 2O^{2-}	S(IV), O(-II)
NH_3	N	N^{3+} , 3H^{+}	N(III), H(I)
CrO_4^{2-}	O	Cr^{+6} , 4O^{2-}	Cr(VI), O(-II)

4. La suma de los números de oxidación de todos los átomos en una molécula neutra es igual a cero y en un ión es igual a la carga del ión.

A fin de aplicar estas reglas con facilidad, es útil saber que el oxígeno tiene número de oxidación $-II$ en todos sus compuestos, salvo en los peróxidos (H_2O_2 , Na_2O_2 , etc.) y en los compuestos con el flúor (F_2O). En los peróxidos, el número de oxidación es $-I$ y en el F_2O es $+II$.

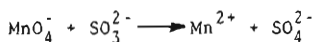
Asimismo, el hidrógeno tiene número de oxidación $+I$ en todos sus compuestos, salvo en los hidruros, tales como el LiH y MgH_2 , en los que el número de oxidación es $-I$.

Los conceptos de oxidación y reducción se definen en forma muy sencilla a partir de los números de oxidación. Decimos que un elemento se oxida en una reacción cuando su número de oxidación aumenta. Cuando el número de oxidación disminuye, el elemento se reduce. Por ejemplo, la producción del amoníaco a partir del nitrógeno e hidrógeno implica una oxidación del hidrógeno y una reducción del nitrógeno.

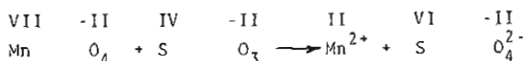
El concepto de número de oxidación es útil, sobre todo, en el balanceo de reacciones redox en medio acuoso, sea este ácido, básico o neutro. El punto principal es que los cambios en números de oxidación deben equilibrarse en una reacción redox. Igualmente importante es la conservación de la carga eléctrica y del número de cada elemento en la reacción química. Existen dos métodos sistemáticos para el balanceo de reacciones redox: el método de semireacción y el método de reacción completa.

1. Método de semireacción

Consideremos la reacción

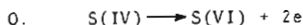
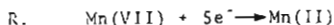


Primero se escribe los números de oxidación;

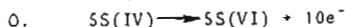
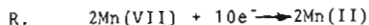


es decir, el Mn se reduce y el S se oxida.

Escribamos ahora:



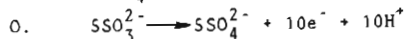
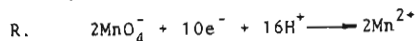
Para que haya una transferencia completa de electrones debemos multiplicar R. por 2 y O. por 5, es decir:



Luego escribimos las especies iónicas correctas,

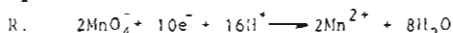


En solución ácida se balancea ahora la carga mediante protones H^+ y en solución básica mediante OH^- . Si la solución es neutra, se utilizan H^+ ó OH^- pero sólo en el lado derecho de las semireacciones. Supongamos que la solución en este caso sea ácida. Por lo tanto,

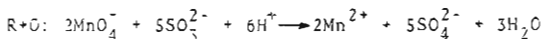


Finalmente balanceamos cada semireacción respecto al hidrógeno

(o al oxígeno) añadiendo un número adecuado de moléculas de agua, H_2O .

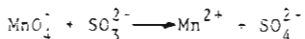


Como último paso sumamos las dos semi-reacciones:

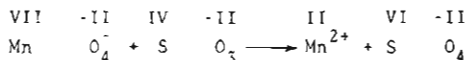


2. Método de reacción completa

Consideremos la misma reacción pero en solución básica.

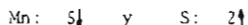


Escribimos primero los números de oxidación:



es decir, Mn aumenta 5 y S disminuye 2.

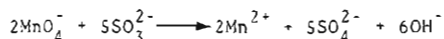
Esto lo expresamos de la siguiente manera:



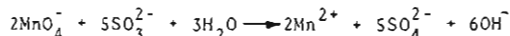
Multiplicamos ahora Mn por 2 y S por 5 a fin de conseguir que el aumento total sea igual a la disminución total:



Debido a que la carga eléctrica se conserva, ésta debe ser la misma en ambos lados de la ecuación. En el lado izquierdo hay -12 y en el lado derecho -6. Puesto que la solución es básica, usamos $6OH^-$ en el lado derecho.



Asimismo, el número de átomos de hidrógeno debe ser el mismo en ambos lados. Vemos que faltan 6 hidrógenos en el lado izquierdo, por lo que se añaden 3 moléculas de agua en dicho lado, esto es:

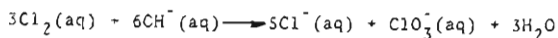
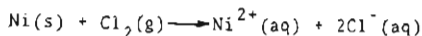


4. Problemas

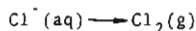
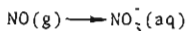
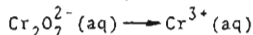
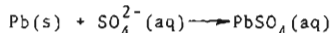
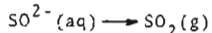
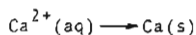
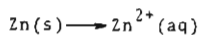
1. Indique el número de oxidación de cada átomo en MoO_3 , CH_4O ,

H_2O_2 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, H_2SO_3 , ZnWO_4 y NO_3^- .

2. Identifique en cada una de las reacciones.



- El elemento oxidado.
 - El elemento reducido.
 - El agente oxidante
 - El agente reductor.
3. Sabiendo que en cierto compuesto de Na, Cl y O, los números de oxidación de O, Cl y Na son -II, +VII y +I, respectivamente, indique la fórmula del compuesto.
4. Considere que las siguientes semirreacciones ocurren en medio ácido:



- Clasifique cada semireacción como oxidación o reducción.
 - Balancee cada semireacción.
5. Balancee las siguientes reacciones redox:
- $\text{Cu(s)} + \text{NO}_3^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{NO(g)}$ Solución ácida
 - $\text{O}_2(\text{g}) + \text{S}^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{S(s)}$ Solución básica
 - $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g})$ Solución ácida
 - $\text{MnO}_4^-(\text{aq}) + \text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ Solución neutra

6.4. REACCIONES (T)

1. Objetivos

1. Aplicar los conceptos de electronegatividad y de resonancia para relacionar la fuerza de un ácido con su estructura;
2. Discriminar entre ácidos y bases, fuertes y débiles;
3. Escribir y balancear reacciones de ácido-base.

2. Referencias

Holum. J.R.

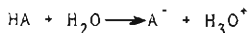
Introducción a los Principios de la Química.

Ed. Limusa, México.

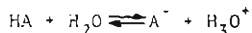
3. Material de Estudio

Ácidos

En la unidad 3 se definió un ácido como una sustancia que puede ceder o liberar protones. En medio acuoso, un ácido se manifiesta por la formación de iones hidrónios:



Esta relación es estrictamente correcta sólo para ácidos fuertes, como H_2SO_4 y HNO_3 . Para ácidos débiles, sólo una fracción de las moléculas HA se disocian, por lo cual la ecuación de reacción se debe escribir:



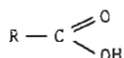
Cuanto mayor sea la fuerza del ácido, tanto mayor será la fracción de las moléculas de HA que se disocian.

Desde el punto de vista estructural, la fuerza de un ácido HA depende del carácter iónico del enlace entre H y A, así como de la estabilidad del ión A^- . En la serie: CH_4 , NH_3 , H_2O y HF , el carácter iónico del enlace entre H y A aumenta de izquierda a derecha y la fuerza del ácido también. El metano, como la mayoría de los hidrocarburos, tiene una acidez despreciable en el agua. El amoníaco también tiene una acidez despreciable en el

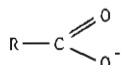
agua, pero ya el agua es un ácido, aunque extremadamente débil. El HF es incuestionablemente un ácido en solución acuosa, pero todavía es un ácido débil.

Por otra parte, la acidez aumenta en la serie HF, HCl, HBr y HI, por lo que se ve que el carácter iónico sólo es un factor, ya que los enlaces de todos estos ácidos son semejantes. El otro es la estabilidad del ión A^- , tanto mayor cuanto más deslocalizada esté la carga. Así I^- es más estable que Br^- , Br^- más que Cl^- , Cl^- más que F^- debido a que el tamaño de los iones sigue el orden $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$.

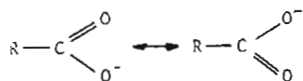
El fenómeno de resonancia también puede contribuir a la deslocalización de la carga. Por ejemplo, los ácidos carboxílicos



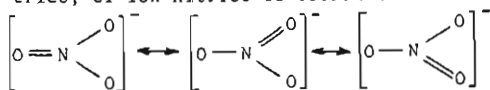
son ácidos débiles, en tanto que los alcoholes $R-CH_2OH$ tienen acidez despreciable en el agua. Esto se debe a que el ión



es estabilizado por resonancia, esto es:



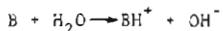
Sucede lo mismo con la mayor parte de los oxiácidos, es decir, ácidos que contienen oxígeno. Por ejemplo, respecto al ácido nítrico, el ión nítrico es estabilizado:



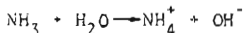
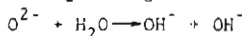
Normalmente la fuerza del ácido es mayor cuanto más oxígeno tiene. Así, la acidez aumenta en la serie: H_2S , H_2SO_3 y H_2SO_4 ; y también en la serie NH_3 , HNO_2 y HNO_3 .

Bases

Una base es una sustancia capaz de aceptar protones. En medio acuoso se manifiesta por la formación de iones oxhidrilos



Para poder aceptar un protón y establecer un enlace covalente es necesario que la base tenga un par libre de electrones. Ejemplos de esto son los iones O^{2-} , OH^- , CO_3^{2-} y PO_4^{3-} , así como las moléculas H_2O y NH_3 .



Las bases fuertes contienen por lo general O^{2-} u OH^- , tal como es el caso con $NaOH$, KOH , Na_2O , K_2O , $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, BaO y CH_3ONa .

Éstos se encuentran completamente disociados en agua. De hecho, el ión O^{2-} es una base tan fuerte que no puede existir libre en agua.

El ión PO_4^{3-} es una base medianamente fuerte, en tanto que CO_3^{2-} y NH_3 son bases débiles. Para las bases que no son fuertes debemos escribir la ecuación de reacción como sigue:

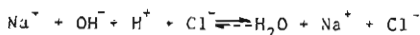


Hasta ahora nos hemos limitado a escribir las reacciones ácido-base en forma iónica, lo que es correcto porque en solución es así como se llevan a cabo. Sin embargo, debe aclararse bien que esos iones no existen en estado libre más que dentro de la solución, después de la disociación.

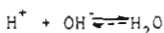
Esto quiere decir, por ejemplo, que si quisiéramos llevar a cabo una reacción con el ión cloruro, Cl^- , tendríamos que emplear alguna sal que lo contuviera, por ejemplo el $NaCl$ o incluso el HCl , dependiendo de la finalidad de la reacción.

Consideremos una de las reacciones más importantes entre las ácido-base: la que se lleva a cabo entre un ácido fuerte y una base fuerte, por ejemplo, el HCl y el $NaOH$. No podemos escribirla como $NaOH + HCl$ puesto que ya sabemos que, al ser fuertes, ambos

compuestos están totalmente disociados en solución, así que tendríamos que escribir:



Desde luego, no hemos escrito NaCl pues ya sabemos que este compuesto tan iónico, también está totalmente disociado en agua. Sin embargo, la forma más correcta de escribir la reacción es simplemente:



En esta reacción no incluimos los contraiones Na^+ y Cl^- . La razón es simple: el Na^+ es un ión que, por todo lo anteriormente expuesto, tiene carácter ácido, pero infinitamente débil. De la misma forma, el Cl^- , aunque básico en teoría, es una base extremadamente débil. Así, no tienen ninguna influencia sobre la reacción entre el protón y el oxihidrilo.

Como regla bastante general, no debe tomarse en cuenta la acidez o la basicidad de los contraiones de las bases de los ácidos fuertes. Por ejemplo, es despreciable la basicidad de los iones Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , porque corresponden a los ácidos fuertes HCl , HNO_3 y HClO_4 . De la misma forma, la acidez del Na^+ o del K^+ , contraiones del NaOH y del KOH , es despreciable. No es ese el caso de algunos iones metálicos hidratados: el Al^{3+} y el Fe^{3+} tienen una acidez apreciable, por lo que en el caso de los cationes, es más difícil generalizar.

Volvamos ahora al solvente, el agua. Ya en la unidad 3 lo definimos como un anfótero. En efecto, aunque se trata de un ácido y de una base extremadamente débiles, puede actuar en una o en otra forma. De hecho, podemos imaginar la reacción entre dos moléculas de agua como una reacción ácido-base, en la que deberá haber transferencia de un protón:



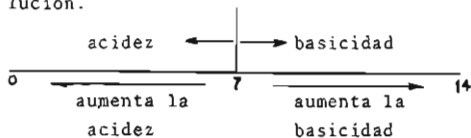
ácido base ácido base

O sea: $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$, o más sencillamente $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

Cualquiera de estas tres últimas reacciones (que, de hecho, son una sola) representa el fenómeno por el cual el agua se disocia a sí misma, conocido como autodisociación del agua.

Es claro que, debido a la extrema debilidad del agua como ácido y como base, esta reacción casi no se realiza, lo cual se pone en evidencia por las pequeñísimas concentraciones de los iones resultantes. Lo importante es que estas concentraciones son iguales entre sí. En efecto, en agua pura las concentraciones de H_3O^+ y de OH^- son muy pequeñas y ambas iguales a 10^{-7} mol. Se dice entonces que el agua es neutra. Cuando al agua se le añaden iones H_3O^+ , por la adición y disociación de un ácido, la concentración de estos iones es mayor que la de los iones OH^- y obviamente el agua ya no es neutra, sino ácida. Lo inverso sucede cuando se tiene una solución de una base y los iones OH^- exceden a los H_3O^+ . Se tiene entonces una solución básica.

Por medio de una relación matemática, se ha construido una escala muy práctica en la que se expresa en forma logarítmica la concentración de iones H_3O^+ . Aunque en su origen se llamó escala de Potencial Hidrógeno, este nombre no quiere decir realmente nada y basta referirse a ella como la escala de pH. Esta escala consta de 14 unidades. El punto 7 representa la neutralidad. Cualquier valor inferior a 7 indica que la solución es ácida y cuanto menor sea el número tanto mayor será la acidez de la solución.



Es obvio que los valores de pH superiores a 7 son característicos de las soluciones básicas y que mientras mayores sean estos valores, más básica será la solución. Aunque a veces en la práctica pueden aparecer valores pH inferiores a cero o mayores de 14, éstos no tienen significado desde el punto de vista de las reacciones en solución.

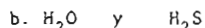
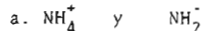
Para concluir el estudio de las reacciones falta aclarar que sólo nos hemos referido a dos tipos de reacciones: las que se realizan por transferencia de electrones, reacciones redox, y aquellas en las que hay transferencia de un protón, reacciones ácido-base.

Existen muchísimas otras reacciones en las que se transfieren otras partículas, que no son ni el electrón ni el protón, tales como el ión Ag^+ , la molécula NH_3 , el ión Cl^- , etc., y todas se conocen, en general, como reacciones de complejos. Aunque no profundizaremos en ellas, la teoría general de las reacciones les es también aplicable.

Una última aclaración muy importante es que las reacciones totalmente simples, en las que sólo se transfiere un tipo de partícula, son pocas. Lo más común es encontrarse con reacciones mixtas en las que, en forma simultánea, se transfieren partículas diferentes. Un ejemplo muy claro es la reacción (22) de la unidad 3, donde hay transferencia de electrones y de protones. En el laboratorio podemos ver cómo unas reacciones influyen sobre otras, o sea, estudiaremos las reacciones mixtas, que son las más comunes en la práctica.

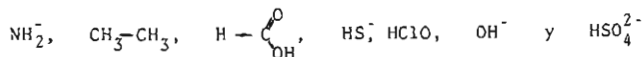
4. Problemas

1. Indicar, en cada caso, el ácido más fuerte:



2. ¿Cuáles de las siguientes moléculas o iones son ácidos?

¿Cuáles son bases?



3. Escribir y balancear las siguientes reacciones de ácido-base:

a. Ácido clorhídrico con amoníaco.

b. Ácido nítrico con sulfuro de sodio.

c. Ácido sulfúrico con carbono de potasio.

4. Explicar por qué se dice que el agua es un anfótero.
5. ¿Cuál es la utilidad de la escala de pH?
6. Se tienen las siguientes soluciones. Indicar qué carácter ácido o básico tiene cada una.

<u>Solución</u>	pH	
	A	3.2
	B	7.4
	C	8.5
	D	0.2
	E	7.0

AUTOEVALUACIÓN

1. Señalar el tipo de enlace (iónico, covalente o metálico) en los siguientes compuestos: CaO , NO_2 , AuSb_2 , SF_2 , NiAs y N_2H_4 .
2. Escribir en orden descendente de electronegatividad, los siguientes elementos: Cl, O, Be, Cs y S.
3. Estimar, a partir de las diferencias de electronegatividad, cuáles de las siguientes moléculas NH_3 , NF_3 , NCl_3 , NBr_3 y NI_3 tienen calores de formación positivos y cuáles calores negativos.
4. Indicar el número de oxidación de cada elemento en los compuestos siguientes: As_2O_3 , CCl_4 , CrO_4^{2-} , Mn_2O_3 , VSO_4 , NaVO_3 , VOCl_2 , AgBr , Rb_2O y UO_2Br_2 .
5. Balancear las siguientes reacciones redox:

a. $\text{Al} + \text{OH}^-$	$\text{AlO}_2^- + \text{H}_2$	(sol. básica)
b. $\text{Sn} + \text{NO}_3^-$	$\text{SnO}_2 + \text{NO}_2$	(sol. ácida)
c. $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{I}_2$	$\text{As}_2\text{O}_5 + \text{I}^-$	(sol. neutra)
6. ¿De los siguientes iones o moléculas, cuáles son ácidos y cuáles bases?
 CH_3NH_2 , H_2SO_3 , NH_4^+ , O^{2-} , PO_4^{3-} y HNO_2
7. Se tiene una serie de soluciones A, B, C, D y E cuyos valores de pH son 7.8, 0.5, 2.5, 10.6 y 8.8, respectivamente. Indicar qué carácter ácido o básico tiene cada una.

U N I D A D 7: ENLACE METÁLICO

C O N T E N I D O

7.1 MODELO DEL MAR DE ELECTRONES LIBRES (T)

7.2 MODELO DE ORBITALES MOLECULARES PARA UN SÓLIDO (T)

Participaron en la elaboración de esta unidad:

J. Hveggholm.

INTRODUCCIÓN

La mayor parte de los elementos químicos son metales. En estado puro o en aleaciones son de gran utilidad para la ingeniería debido a su maleabilidad, ductilidad, dureza, resistencia, así como a sus propiedades térmicas, eléctricas y magnéticas. En esta unidad estudiaremos dos de los modelos más importantes de los metales: el modelo de electrones libres y el modelo de orbitales moleculares.

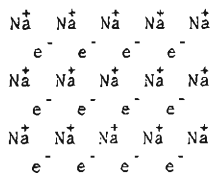
7.1. MODELO DE ELECTRONES LIBRES (T)

1. Objetivos

1. Describir el modelo de electrones libres para los metales y emplearlo para explicar la conductividad térmica y eléctrica de los mismos.
2. Indicar los alcances y limitaciones del modelo de electrones libres.

2. Material de Estudio

Este modelo fue el primero que se propuso para explicar cualitativamente la alta conductividad eléctrica y térmica de los metales. Describe la estructura metálica como un conjunto de iones positivos acomodados en una red cristalina, en tanto que un número equivalente de electrones se mueven libremente entre los iones positivos. El modelo representa la realidad sólo en caso de los metales alcalinos y, en menor grado, para los metales alcalinotérreos. Para los metales alcalinos y alcalinotérreos el número de electrones de conducción por átomo es igual al número de electrones de valencia. Por ejemplo, en el caso del sodio, su estructura a nivel atómico se puede representar de la manera siguiente:



En presencia de un campo eléctrico externo, los electrones se mueven hacia el polo positivo y, cuando existe una diferencia de temperatura, los electrones transportan energía en forma de calor de las regiones de alta temperatura a las de baja temperatura. El modelo de electrones libres proporciona una explicación rudimentaria de la ley de Ohm, de la relación entre la conductividad eléctrica y la térmica, así como de la emisión de electrones de la superficie del metal cuando se encuentra a altas temperaturas. Las deficiencias del modelo de electrones libres son las siguientes:

1. No explica por qué algunos elementos son aislantes o semiconductores y otros conductores.
2. No fundamenta el número de electrones de conducción.
3. No explica cómo depende la resistencia eléctrica de la temperatura, tanto en el caso de los metales como en el de los semiconductores.

7.2 MODELO DE ORBITALES MOLECULARES (T)

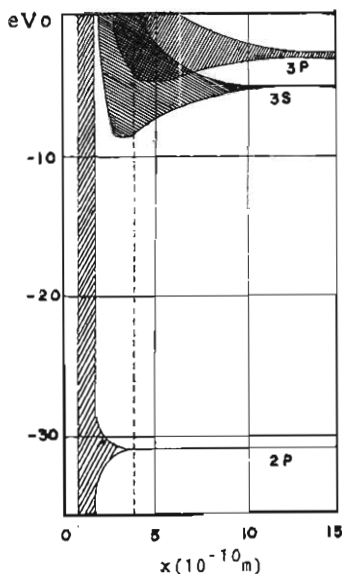
1. Objetivos

1. Describir el modelo de orbitales para un sólido.
2. Dibujar los diagramas de energía para un metal, un semiconductor y un aislante.
3. Describir el fenómeno de conducción eléctrica según el modelo de orbitales moleculares.
4. Dibujar diagramas de energía para diferentes metales: alcalinos, alcalinotérreos, Al y un metal de transición.

2. Material de estudio

En la unidad IV se mencionó que en una molécula diatómica homonuclear cada orbital atómico da lugar a dos orbitales moleculares, uno de enlace y otro de antienlace.

Ahora bien, si consideramos el sólido cristalino de N átomos como una estructura molecular gigante, se formará una banda de N orbitales



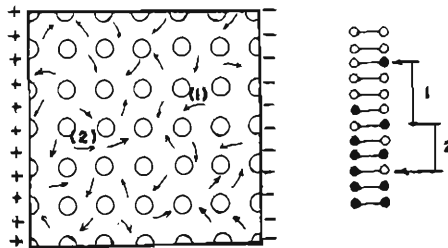
tales correspondiente a cada orbital atómico. Se puede demostrar que estos orbitales tienen energías muy cercanas de modo que la banda de orbitales de hecho forma una banda de energía. Sabemos que en cada orbital caben dos electrones, así que en la banda de energía se pueden acomodar $2N$ electrones. La separación entre dos bandas vecinas disminuye cuando decrece la distancia interatómica tal como lo muestra la figura, llegando al extremo de que dos bandas se traslapen entre sí.

Puesto que cada banda necesita un número par de electrones para llenarse, es obvio que cualquier elemento con un número impar de electrones de valencia tendrá bandas parcialmente llenas. Una excepción se presenta si el elemento forma cristales moleculares con un número par de átomos en cada molécula. Esto ocurre en los siguientes elementos: $B(B_{12})$, $N(N_2)$, $F(F_2)$, $Cl(Cl_2)$, $Br(Br_2)$ y $I(I_2)$. En el paréntesis se ha indicado la molécula formada.

Para los elementos con un número par de electrones de valencia, todas las bandas estarán vacías o llenas si no hay traslape. Sólo puede haber bandas parcialmente llenas en caso de que dos o más bandas se traslapen.

Ahora bien, en elementos con bandas parcialmente llenas existe la posibilidad de que algunos electrones pasen de un nivel de menor energía a otro de mayor energía por la acción de un agente externo, tal como ocurre en el caso de una diferencia de potencial o de temperatura.

Cuando un electrón pasa a un nivel más alto, adquiere energía cinética, es decir, se acelera. Esto no es posible en una banda llena porque no hay niveles disponibles. La figura siguiente muestra el mecanismo de la conducción electrónica. El movimiento neto es hacia el electrodo positivo. Los electrones que se aceleran hacia este electrodo se excitan a un nivel de mayor energía (1). Los que se mueven hacia el electrodo negativo se deceleran y bajan a un nivel inferior (2).



La existencia de bandas parcialmente llenas confiere, pues, al elemento una alta conductividad eléctrica y térmica. Por consiguiente, llegamos a las siguientes conclusiones:

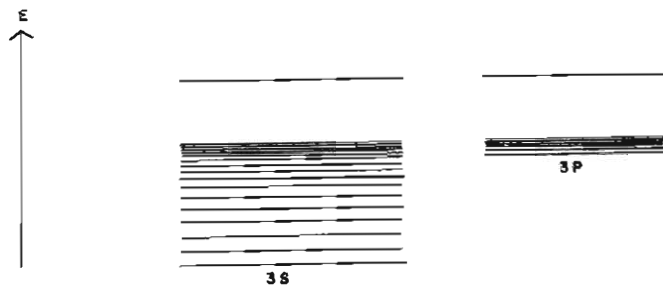
Conductor: Un elemento o compuesto que tiene bandas parcialmente llenas.

Aislante: Un elemento o compuesto que tiene todas sus bandas llenas o vacías. La diferencia de energía entre la banda llena de mayor energía y la banda vacía de menor energía se llama la brecha de energía.

Esto implica que los elementos con un número impar de electrones en la capa de valencia son conductores a menos que formen moléculas con un número par de átomos, como lo hacen los elementos: B, N, P, F, Cl, Br y I.

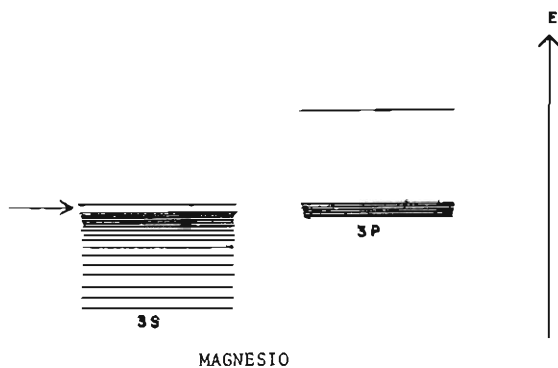
Por otro lado, debido al traslape de las bandas s y p, los elementos alcalinotérreos, así como el Zn, Cd, y Hg serán conductores. Los elementos de transición con la subcapa d incompleta son conductores, ya que la banda d está parcialmente llena. Las tierras raras también son conductoras, debido a que las bandas 5d, 6s y 6p se traslapan y en ningún caso se llenan completamente. Para estos elementos, la banda f consiste de una serie de niveles discretos que por estar muy ligados al núcleo, no intervienen en la conducción eléctrica y térmica.

Las figuras siguientes muestran el diagrama de energía para una serie de elementos. Las diferentes bandas han sido desplazadas lateralmente para mayor claridad.

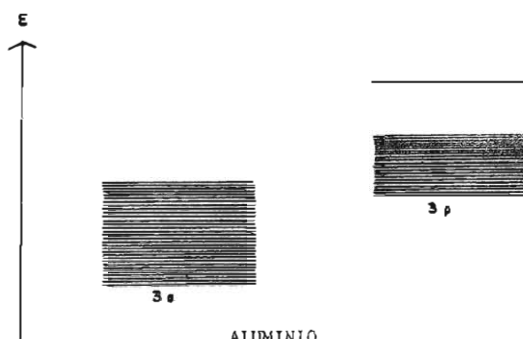


SODIO

El sodio tiene un sólo electrón en el orbital 3s, el cual puede contener dos electrones en total. Por lo tanto, la banda 3s debe rá estar semillena. De hecho, la banda 3p cubre la parte superior de la banda 3s como se muestra en la figura. Esto implica que una fracción pequeña de los electrones se encuentran en la banda 3p. Los demás metales alcalinos tienen una estructura de bandas muy pa recida a la del sodio.

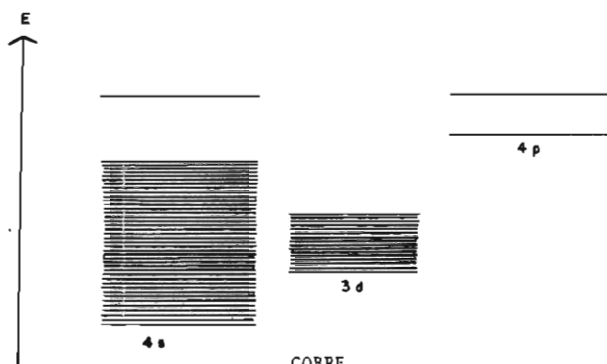


El magnesio tiene dos electrones en el orbital 3s. Con esto se lle naría por completo la banda 3s si no fuera por el hecho de que la banda 3p traslapa a la 3s. En la banda 3s queda pues una fracción pequeña de niveles disponibles, mientras que una fracción equiva lente de electrones se encuentra en la banda 3p. Los diagramas de energía para los demás metales alcalinotérreos son semejantes.



ALUMINIO

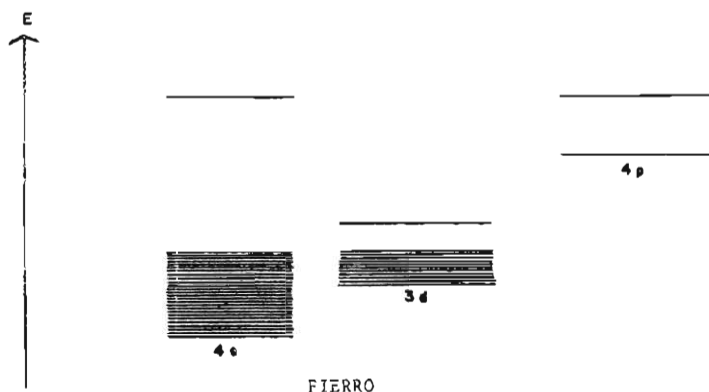
El aluminio tiene dos electrones en el orbital 3s y uno en el orbital 3p. En consecuencia, la banda 3s está llena, mientras que la banda 3p está parcialmente llena. Las dos bandas se traslapan en una pequeña extensión como en el caso del sodio y del magnesio.



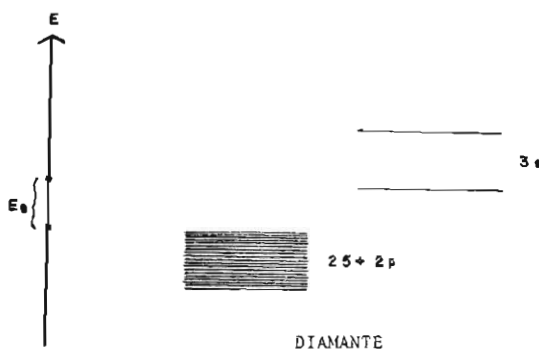
COBRE

En el cobre los orbitales 3d están ocupados y el orbital 4s tiene un solo electrón. Por esto, la banda 3d está llena y la 4s semillena.

Además, la banda 4p cae totalmente dentro de la banda 4s. Los electrones 3d están muy ligados al núcleo, lo que implica que la banda d es muy estrecha. La estructura de bandas de los metales nobles Ag y Au es parecida.



El hierro tiene seis electrones en los orbitales 3d y dos en el orbital 4s. Por consiguiente, tanto la banda 4s como la 3d estarán parcialmente llenas (la banda 3d cae dentro de 4s). En la parte superior de la 4s se encuentra la banda 4p que está vacía. El hierro pertenece a la primera serie de transición. En muchos aspectos, las propiedades de estos elementos son parecidas. Existen, sin embargo, propiedades que dependen estrictamente del grado en que la banda 3d está llena. Tal es el caso del ferromagnetismo que se presenta en los elementos Fe, Co y Ni, en los cuales la banda 3d está casi llena.



El diamante tiene dos átomos en la menor celda unitaria de su estructura cristalina. Cada átomo de carbono tiene cuatro electrones en la capa de valencia, lo que da un total de ocho electrones por celda unitaria. Estos ocho electrones pueden llenar las bandas 2s y 2p. La siguiente banda 3s está vacía y el diamante es un aislante. La brecha de energía E_g es de 5.5 eV.

La definición de aislante se puede refinar en función del valor de la brecha de energía. Si ésta es grande, mayor que 4eV, el sólido será aislante. Por el contrario, si la brecha es menor de 4eV es posible, a temperatura ambiente, excitar una pequeña fracción de electrones a la primera banda vacía, formando así un par electrón-agujero. Estos pares permiten conducción eléctrica aunque la conductividad no es tan grande como en el caso de metales. Los elementos y compuestos con una brecha de energía menor de 4eV se llaman semiconductores. En la siguiente tabla se encuentran los valores de E_g para una serie de semiconductores comunes.

	BANDA VACÍA
	BRECHA DE ENERGÍA E_g
	BANDA LLENA

Propiedades de semiconductores comunes (a 20°C)

Material	brecha de energía E_g eV	conductividad intrínseca S/m (S = siemens)
<u>Elementos:</u>		
Silicio	1.1	5×10^{-4}
Germanio	0.72	2.0
Estaño (gris)	0.08	10^6
<u>Compuestos:</u>		
AlSb	1.6	—
GaP	2.2	—
GaAs	1.4	10^{-6}
GaSb	0.7	—
InP	1.3	5×10^2
InAs	0.33	10^4
InSb	0.17	—
ZnS	3.6	—

AUTOEVALUACIÓN

1. ¿Cuáles son las propiedades características de los metales?
2. ¿Existe alguna regularidad en los puntos de fusión y de ebullición de los metales de los grupos I, II y III ?
3. ¿Cuáles son las deficiencias principales del modelo de electrones libres?
4. Dibujar el diagrama de energía de un metal, un semiconductor y un aislante.
5. ¿Qué se entiende por brecha de energía?
6. ¿De los siguientes elementos cuáles son conductores, semiconductores o aislantes?
Al, B, Mg, Ge, Pb y Cl.
7. ¿Cuántos electrones caben en la banda 2s de 7 g de litio?

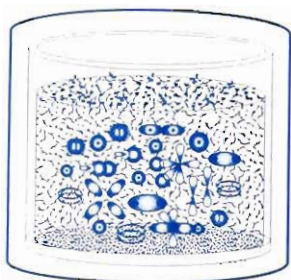
REACCIONES Y ENLACE QUÍMICO

SE TERMINÓ DE IMPRIMIR EN EL MES DE
ENERO DE 2009 EN LOS TALLERES DE LA SECCIÓN
DE IMPRESIÓN Y REPRODUCCIÓN DE LA
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD AZCAPOTZALCO

SE IMPRIMIERON 100 EJEMPLARES
MÁS SOBANTES PARA REPOSICIÓN

LA EDICIÓN ESTUVO A CARGO DE LA
SECCIÓN DE PRODUCCIÓN Y DISTRIBUCIÓN EDITORIALES
DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD AZCAPOTZALCO

- Ordenar las fechas de vencimiento de manera vertical.
- Cancelar con el sello de "DEVUELTO" la fecha de vencimiento a la entrega del libro



REACTIVOS Y ENLACE QUIMICO

CAMPOS

* SECCION DE IMPRESION

04453

R. 40



\$ 44.00

40-ANTOLOGIAS CBI * 01-CBI

ISBN: 970-31-0445-2



978-97031-04451



División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Ciencias Básicas
Área de Química

Coordinación de Extensión Universitaria
Sección de Producción y Distribución Editoriales